

Untersuchungen zur Herstellung und Umsetzung fluorsubstituierter Phenyllithiumverbindungen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Susanne Winkler
aus Langen

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Tag der Einreichung:	12. Dezember 2006
Tag der mündlichen Prüfung:	05. Februar 2007

Darmstadt 2007

Für Holger

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel in der Zeit vom 1. April 2003 bis 30. November 2006 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Betreuung und Unterstützung meiner Dissertation in einer angenehmen Atmosphäre großer wissenschaftlicher Freiheit.

Ganz besonders möchte ich mich bei den Herren Dr. Steffen Neuenfeld, Dr. Norbert Schweickert und Herrn Dr. Christoph Mürmann von der Firma Merck KGaA, Abteilung Zentrale Verfahrensentwicklung, für die interessante Aufgabenstellung und das ständige Interesse an meiner Arbeit bedanken.

Bei dem gesamten Sicherheitstechnischen Labor der Zentralen Verfahrensentwicklung der Firma Merck KGaA möchte ich mich für die freundliche Aufnahme während der Zeit meiner Dissertation und die angenehme kollegiale Atmosphäre bedanken. Herrn Dipl.-Ing. Thomas Keil und Herrn Thorsten Rachor gilt mein Dank für die Einführung in die Messmethoden und die Hilfe bei messtechnischen Problemen.

Besonders möchte ich mich bei meinem Ehemann Holger für seine Unterstützung danken.

1 EINLEITUNG	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	7
2.1 Thermokinetik	7
2.1.1 Voraussetzungen zur Auswertung thermokinetischer Messungen	7
2.1.2 Der thermische Umsatz	8
2.1.3 Formalkinetische Ansätze	9
2.1.4 Auswerteprogramme zur Thermokinetik	11
2.2 Reaktionskalorimetrie	18
2.2.1 Klassifizierung von Reaktionskalorimetern	21
2.3 Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie	29
2.4 Metallorganische Reaktionen	33
2.4.1 Deprotonierungsreaktionen	34
2.4.2 Halogen-Metall-Austausch	35
3 EXPERIMENTELLES	37
3.1 Kalorimetrische Messungen	37
3.1.1 Isoperiboles Kalorimeter (Eigenbau)	37
3.1.2 Calo 2310	40
3.2 Thermokinetische Auswertung	44
3.3 online FTIR-Spektroskopie	52
3.3.1 Allgemeines zur Messung und zur Auswertung	53
3.3.2 Kinetische Auswertung von FTIR-Untersuchungen	54
3.4 GC-MS-Messungen	55
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	56
4.1 Kalorimetercharakterisierung	56
4.1.1 DMG	56
4.1.2 Calo 2310	64
4.1.3 Vergleichsreaktionen	69
4.2 Exothermie metallorganischer Reaktionen	72
4.2.1 Deprotonierungen mit Hexyllithium	73
4.2.2 Deprotonierung mit LDA	83
4.2.3 Metall-Halogen-Austausch mit Butyllithium	88
4.2.4 Zusammenfassung der Messungen und Diskussion	97
4.3 Thermokinetische Auswertung	102
4.3.1 Deprotonierung mit Hexyllithium	107
4.3.2 Deprotonierung mit LDA	110
4.3.3 Metall-Halogen-Austausch mit Butyllithium	112
4.4 Überprüfung der Kinetik mittels FTIR	115
4.5 GC-MS-Untersuchungen	119
5 SICHERHEITSTECHNISCHE BEWERTUNG	121

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	129
7 ANHANG	134
7.1 Fehlerbetrachtung	134
7.2 Verwendete Chemikalien mit Stoffdaten	135
7.3 Geräteliste	138
7.3.1 Isoperiboles Kalorimeter	138
7.3.2 Kalorimeter Calo 2310	138
7.3.3 FTIR-Sonde ReactIR	139
8 SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	140
9 LITERATURVERZEICHNIS	143

1 Einleitung

Flüssigkristalle können wie eine Flüssigkeit fließen und zugleich eine innere Ordnung besitzen, die an Festkörper erinnert. Sie begegnen uns im Alltag in vielen technischen Anwendungen, beispielsweise in Displays von elektronischen Geräten. Seit Millionen von Jahren sind sie schon zentrale Bausteine von biologischen Systemen.

Diese organischen Moleküle sind typischerweise lang gestreckt und weisen eine ungleichmäßige Verteilung der elektrischen Ladung im Molekül (Dipol) auf. Dadurch ergibt sich eine physikalische Besonderheit, der die Flüssigkristalle ihren Namen verdanken. Sie besitzen zwischen der kristallinen und der flüssigen Phase noch einen weiteren Aggregatzustand: die flüssigkristalline oder Mesophase. Hier liegen die Flüssigkristall-Moleküle parallel zueinander ausgerichtet vor, können sich aber um ihre Längsachse drehen. Es gibt verschiedene Arten, wie sich die Moleküle in Flüssigkristallen anordnen: smektisch, nematisch und cholesterisch (vgl. Abb. 1.1).

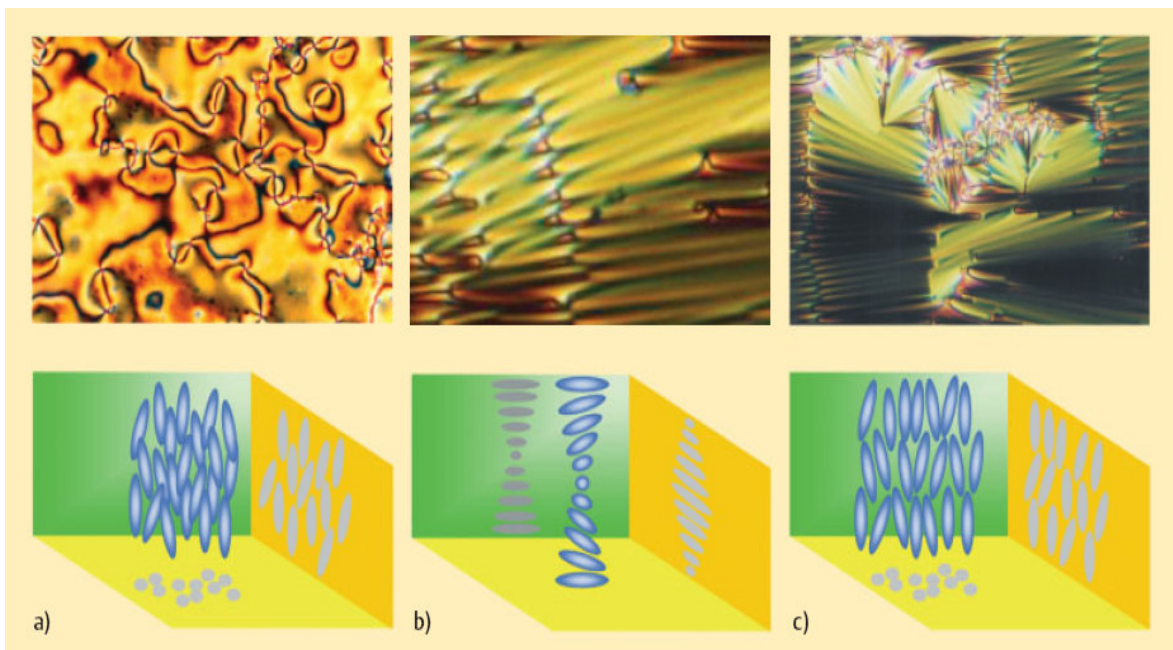


Abbildung 1.1¹: Die drei flüssigkristallinen Phasen: a) nematisch, b) cholesterisch, c) smektisch.

Von smektischer Phase spricht man, wenn die Moleküle parallel zueinander liegen und zusätzlich Schichten ausbilden. In der nematischen Phase liegen die Moleküle zwar auch parallel zueinander, sie bilden aber keine Schichten. Cholesterische Phasen erhält man, wenn eine Substanz Schichten bildet, die zudem – wie bei den Stufen einer Wendeltreppe - gegeneinander verdreht sind. Die technisch weitaus größte Bedeutung haben nematische

Flüssigkristalle. Sie werden in elektrooptischen Anzeigesystemen, den LC-Displays, verwendet. Um die für eine bestimmte Anwendung passende Eigenschaftskombinationen zu erzielen, ist es notwendig, Flüssigkristall-Mischungen einzusetzen, die aus 10, 20 – in Einzelfällen sogar bis zu 30 oder mehr – flüssigkristallinen Einzelsubstanzen bestehen können.²

Um Flüssigkristalle herzustellen, braucht man ein breites Spektrum an Synthesemethoden. Wichtige Reaktionsschritte sind:

- Direkte Funktionalisierung am Aromaten über die so genannte Ortho-Metallierung
- Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen
- katalytische Isomerisierung

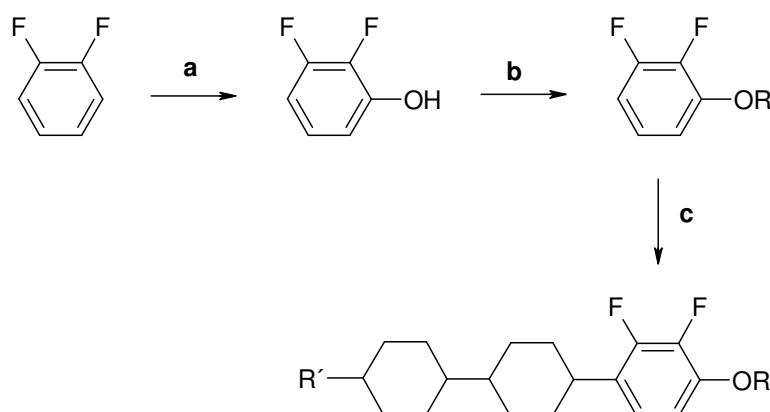


Abbildung 1.2: Synthese eines Flüssigkristalls ausgehend von 1,2-Difluorbenzol, das in mehreren aufeinander folgenden ortho-Metallierungsschritten derivatisiert wird: a) 1. ortho-Metallierung, 2. Umsetzung mit Boronsäure, Hydrolyse; b) Umsetzung mit Alkylhalogeniden; c) 1. ortho-Metallierung, 2. Addition eines Ketons³.

Besonders schwierig ist es solche komplizierten und empfindlichen vier- bis zehnstufigen Synthesen, die im Labor einwandfrei funktionieren, in den Produktionsmaßstab zu übertragen. Zudem erfordern wesentliche Reaktionsschritte aufgrund der eingesetzten Substanzen (zum Beispiel n-Butyllithium) und der reaktiven Zwischenstufen Temperaturen von minus 70 Grad Celsius.⁴

Besonders bei Reaktionen im Tieftemperaturbereich, die, wie bei den in dieser Arbeit untersuchten ortho-Metallierungen von fluorierten Aromaten, mit Zersetzungsreaktionen verbunden sein können, ist die sicherheitstechnische Betrachtung von großer Bedeutung. Diese ist ein wichtiger Bestandteil der Verfahrensentwicklung und wird beim Übergang eines Verfahrens vom Labor in die Produktion durchgeführt.

Eine Anleitung zur systematischen Erarbeitung der bei der fabrikmäßigen Herstellung von Stoffen durch chemische Umwandlungen auftretenden Gefahren und zu deren Bewertung

ist in den „Technischen Regeln für Anlagensicherheit“ TRAS 410⁵ hinterlegt. Mögliche Gefahrenpunkte bei den Prozessen sind der Anstieg von Druck und Temperatur über die Auslegungsgrenzen der Anlagenteile und daraus resultierend eine unkontrollierte Energie- und Stofffreisetzung. In der TRAS 410 wird außerdem auf die Auswahl und den Umfang der sich daraus ergebenden Maßnahmen eingegangen.

Eine chemische Reaktion lässt sich in der Regel durch Reaktionsgleichungen beschreiben, aus denen die beteiligten Stoffe ersichtlich sind und aus denen auch Hinweise auf entstehende Zwischen- bzw. Nebenprodukte sowie mögliche Gasfreisetzungen erhalten werden können. Zur Identifizierung des möglichen Gefahrenpotentials bezüglich der Exothermie chemischer Umsetzungen dient eine Reihe von physikalisch-chemischen und apparativen Kenngrößen:

- die Reaktionswärme Q_R sowohl der gewünschten Reaktion als auch möglicher Neben- bzw. Folgereaktionen (z. B. Zersetzungen);
- die mögliche Gasentwicklung M und Gasentwicklungsgeschwindigkeit dM/dt aus Reaktionen oder möglicher Zersetzungen;
- die Wärmeproduktionsgeschwindigkeit dQ_R/dt ;
- die Wärmeabfuhrleistung des Systems dQ_K/dt ;
- die Grenztemperatur T_{exo} für die thermische Stabilität der beteiligten Stoffe und der Reaktionsgemische unter Verfahrensbedingungen. Die Grenztemperatur T_{exo} ist die maximal zulässige Temperatur, bei der ein Stoff oder Reaktionsgemisch gerade noch gefahrlos gehandhabt werden kann.

Die Messverfahren zur Bestimmung der Stoffgrößen sind u. a. die Differentialthermoanalyse (DTA) und die Kalorimetrie. Im folgenden Ablaufschema (Abb. 1.3) ist das Vorgehen bei der Ermittlung und sicherheitstechnischen Bewertung des Gefahrenpotentials dargestellt.

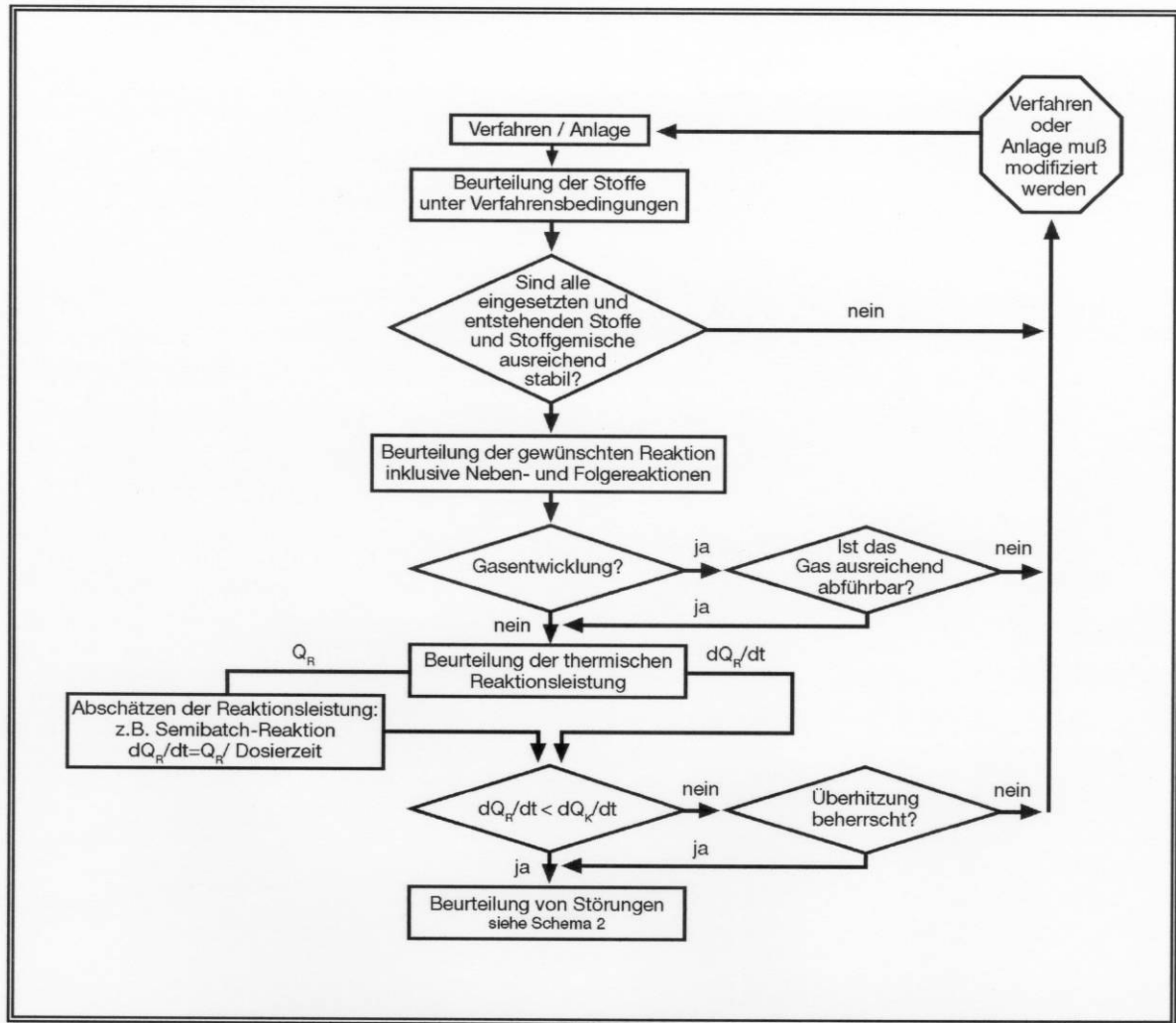


Abb. 1.3: Iterative Bewertungsstrategie des Normalbetriebes⁵.

Neben dem Normalbetrieb muss auch der nicht bestimmungsgemäße Betrieb beurteilt werden, wie z. B. der Energieausfall bei Rührkesselreaktoren. In Abb. 1.4 ist ein so genanntes allgemeines Pannenszenario dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird mit der Durchführung eines Verfahrens begonnen. Nach kurzer Zeit hat der Prozess seine gewünschte Temperatur T_{Prozess} erreicht. Tritt nun eine Fehlfunktion auf, die für einen Ausfall der Kühlung sorgt, so wird die Temperatur steigen (a). Sie erreicht maximal einen Wert, der sich aus der Summe von Anfangstemperatur und adiabatischer Temperaturerhöhung der gewünschten Reaktion berechnen lässt. Der Wert, der tatsächlich erreicht wird (2+4), hängt von dem Zeitpunkt ab, zu dem die Fehlfunktion auftritt. Dieses Temperaturniveau wird als Maximal erreichbare Temperatur der Synthesereaktion (T_{MTSR}) bezeichnet. Liegt das Temperaturniveau der T_{MTSR} so hoch, dass Folgereaktionen wie beispielsweise Zersetzungen angestoßen werden, so kann eine weitere Temperaturerhöhung auftreten (b).

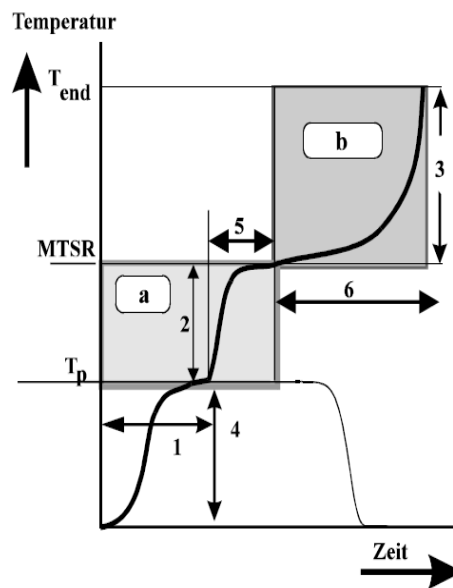


Abb. 1.4: Schematischer Verlauf eines Pannenfalls nach Gygax⁶ (Erläuterungen s. Text).

Die Bewertung eines Verfahrens im Pannenfall kann durch die Bewertung der relativen Lage von vier Temperaturniveaus zueinander erfolgen (vgl. Abb. 1.5)⁷:

- Temperatur des Normalbetriebs $T_{Prozess}$
- Maximal erreichbare Temperatur der Synthesereaktion T_{MTSR}
- Siedepunkt des Reaktionsgemisches T_B
- Temperatur, bei der die adiabatische Induktionszeit 24 Stunden beträgt AZT_{24}

Die maximal erreichbare Temperatur der Synthesereaktion T_{MTSR} kann mit Hilfe der adiabatischen Temperaturerhöhung ΔT_{ad} bestimmt werden, die über kalorimetrische Messungen zugänglich ist. Sind die kinetischen Parameter einer Reaktion bekannt, kann die AZT_{24} aus Simulationsrechnungen erhalten werden.

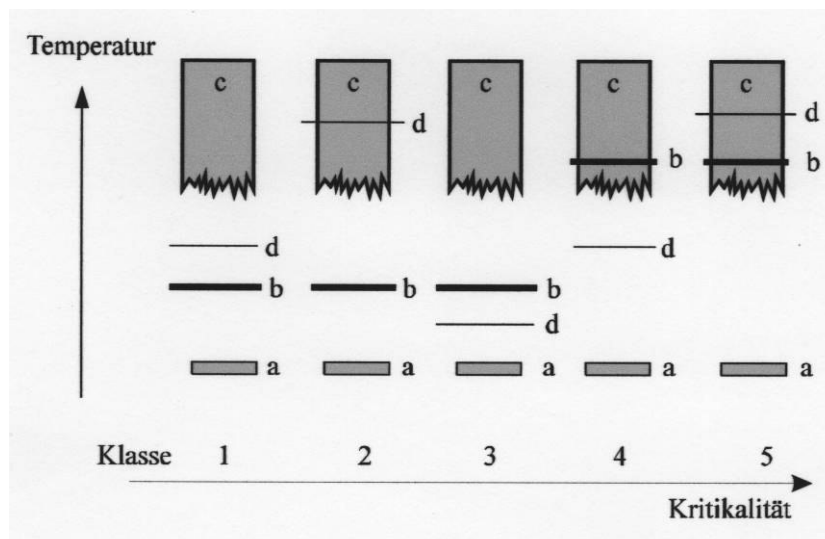


Abb. 1.5: Szenarienklassen mit zunehmender Kritikalität nach Stoessel⁷. a: T_{Prozess} , b: T_{MTR} , c: AZT_{24} , d: T_B .

Thermokinetische Messverfahren ermöglichen die Ermittlung von Gefahrenpotentialen und die Abschätzung kinetischer Daten mit geringem Aufwand. In der Thermokinetik ist die chemische Wärmeentwicklung Grundlage für eine kinetische Analyse der untersuchten chemischen Reaktion. Dabei wird entweder der zeitliche Temperaturverlauf direkt gemessen und ausgewertet (adiabatische und isoperibole Verfahren) oder der Temperaturverlauf ist vorgegeben (isotherme und temperaturprogrammierte Verfahren), wobei eine entsprechende Größe, z. B. eine Kompensationsheizung aufgezeichnet wird, um die chemische Reaktion zu verfolgen.

Die in dieser Arbeit untersuchten fluorsubstituierten Phenyllithiumverbindungen sind wichtige Intermediate bei der Flüssigkristallproduktion. Die Herstellung und Umsetzung erfolgt meist bei tiefen Temperaturen ($T = -70\text{ °C}$). Neben der stark exothermen Reaktionswärmen neigen die Intermediate schon oberhalb von -40 °C zu ebenfalls stark exothermen Zersetzungsreaktionen, wodurch diese Synthesen beim Scale-up eine hohe sicherheitstechnische Relevanz besitzen.

Im Rahmen dieser Arbeiten sollte mit Hilfe systematischer Untersuchungen die Entwicklung, Adaption und Optimierung von Messmethoden wie Tieftemperaturkalorimetrie und FTIR-Spektroskopie mit dem Ziel, scale-up-Kriterien zu erarbeiten, durchgeführt werden. Dadurch sollen die Aufklärung des Reaktionsverlaufs der Bildung und Zersetzung der Phenyllithiumintermediate sowie die Betrachtung und die Diskussion der Einflüsse von Substitutionstypen möglich sein. Die so erhaltenen kinetischen Daten können für eine sicherheitstechnische Betrachtung dieser Reaktionstypen und die sicherheitstechnische Auslegung einer Tieftemperaturapparatur genutzt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Thermokinetik

2.1.1 Voraussetzungen zur Auswertung thermokinetischer Messungen

Thermokinetische Messungen, die mit dem Ziel einer reaktionskinetischen Auswertung durchgeführt werden, müssen verschiedene Bedingungen erfüllen⁸. Da der gemessene Temperaturverlauf bzw. die Wärmeentwicklung die einzige Messinformation ist, muss sichergestellt sein, dass das gemessene Signal eindeutig der zu untersuchenden Reaktion zugeordnet werden kann. Dies ist nur für solche Reaktionen der Fall, die mit einer Bruttoumsatzgleichung und durch eine Reaktionsgeschwindigkeit beschreibbar sind. Umsetzungen mit Simultanreaktionen sind für thermokinetische Auswertungen nur eingeschränkt geeignet.

Daneben sollten die Reaktionen in homogener Flüssigphase ablaufen. Mehrphasige Reaktionen, die nach dem Prinzip der Makrokinetik zu beschreiben sind, erfordern zusätzliche Informationen, die nicht immer allein aus thermokinetischen Messungen gewonnen werden können.

Da die Wärmeentwicklung von mehreren kinetischen Parametern (z. B. Aktivierungsenergie und Reaktionsordnung) abhängt, müssen mehrere Messungen durchgeführt werden. Es ist theoretisch möglich aus einer thermokinetischen Einzelmessung kinetische Daten zu ermitteln, jedoch liefert nur die kombinierte Auswertung mehrerer Messungen verlässliche Daten.

Vorteilhaft für die Auswertung thermokinetischer Messungen ist die Versuchsdurchführung im Batch-Verfahren, da keine weiteren, die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussende Effekte wie z. B. die Dosierate beachtet werden müssen. Außerdem sollte eine Messtaktik mit ansteigender Reaktorinnentemperatur (isoperibol, adiabatisch) gewählt werden.

Thermokinetische Daten werden vorzugsweise für die thermisch sicherere Auslegung von Reaktoren benötigt. Hierfür reichen kinetische Ansätze aus, die die Hauptmerkmale der Umsatz- und Temperaturabhängigkeit erfassen.

2.1.2 Der thermische Umsatz

Thermokinetische Messungen sollten im Batch-Verfahren durchgeführt werden, da dies die weitere Auswertung vereinfacht. Es ist aber auch möglich Messungen mit Semibatch-Technik kinetisch auszuwerten. Im Folgenden werden jedoch Batch-Bedingungen mit konstantem Reaktionsvolumen angenommen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit r im Batch-Betrieb ist bei konstantem Volumen als Änderung der Konzentration C_i einer an der Reaktion beteiligten Komponente i definiert:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}. \quad (2.1)$$

In den folgenden Betrachtungen wird die Unterschusskomponente A mit der Konzentration C_A und dem stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_A = -1$ betrachtet. Der Fortschritt der Reaktion wird durch den Umsatz X dieser Komponente beschrieben:

$$X = 1 - \frac{C_A}{C_{A,0}}. \quad (2.2)$$

$C_{A,0}$ ist dabei die Anfangskonzentration der Unterschusskomponente. Im Fall einer einseitigen, einfachen Reaktion verläuft der Umsatz X zwischen dem Anfangswert $X = 0$ und dem Endwert $X = 1$. Bei konventionellen kinetischen Untersuchungen wird der Konzentrationsverlauf durch analytische Messungen bestimmt und der Umsatz nach Gleichung 2.2 berechnet.

Bei thermokinetischen Messungen kann der Umsatz nicht direkt bestimmt werden, sondern ist über die chemische Wärmeentwicklung einer Reaktion \dot{q}_R zugänglich. Diese ist proportional der Reaktionsgeschwindigkeit r , der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und dem Reaktionsvolumen V_R :

$$\dot{q}_R = -\Delta_R H \cdot V_R \cdot r. \quad (2.3)$$

Aus den Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3 kann man den über kalorimetrische Messungen berechneten Umsatz ableiten:

$$X(t) = \frac{\int_0^t \dot{q}_R dt'}{\dot{q}_{R,gesamt}}. \quad (2.4)$$

Voraussetzung dabei ist, dass die Reaktion sowohl eindeutig als auch vollständig abläuft und damit die insgesamt freigesetzte Wärme $\dot{q}_{R,gesamt}$ dem Produkt aus Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und eingesetzter Stoffmenge $V_R \cdot C_{A,0}$ entspricht:

$$\dot{q}_{R,gesamt} = \int_0^\infty q_R dt = -\Delta_R H \cdot V_R \cdot C_{A,0}. \quad (2.5)$$

An dieser Stelle werden die im vorangegangenen Abschnitt aufgeführten Voraussetzungen für thermokinetische Auswertungen deutlich. Nur, wenn der gemessene Wärmestrom der untersuchten Reaktion eindeutig zugeordnet werden kann, entspricht der so genannte thermische dem über die Konzentrationen bestimmbar, tatsächlichen Umsatz.

2.1.3 Formalkinetische Ansätze

Die Formalkinetik einer Reaktion beschreibt die Geschwindigkeit und deren Abhängigkeit von den Prozessparametern wie Temperatur und Konzentration. Die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit r im diskonti-Betrieb ist die auf das Volumen und die Stöchiometrie bezogene Molzahländerung einer Komponente i pro Zeiteinheit. Sie entspricht sowohl der Verbrauchsgeschwindigkeit der Edukte als auch der Bildungsgeschwindigkeit der Produkte:

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt}. \quad (2.6)$$

Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt mit Hilfe von Modellansätzen, die eine formale Beschreibung der Reaktion erlauben. Eine chemische bzw. mechanistische Deutung des Ansatzes ist jedoch nur bedingt zulässig. In einem Netzwerk mit Parallel- und Folgereaktionen, müssen mehrere Gleichungen für den Geschwindigkeitsansatz verwendet

werden (j -Reaktionen mit $j = 1$ bis N). Für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der i -ten Komponente gilt:

$$r_i = \sum_{j=1}^N \nu_{ij} \cdot r_{ij} = \nu_i \cdot r, \quad (2.7)$$

wobei ν_{ij} die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten ist.⁹ Die Teilordnung m_i für die einzelnen Komponenten ist ein anpassbarer Parameter. Die Summe der Teilordnungen $n = \sum_i m_i$ entspricht der Gesamtreaktionsordnung. Die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ in Gleichung 2.7 beinhaltet die Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Für die meisten Reaktionen gilt eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.8)$$

Homogene chemische Reaktionen lassen sich oft mit Hilfe eines Potenzansatzes erster oder zweiter Ordnung beschreiben. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten gelten dabei die Ansätze gemäß der in Tabelle 2.1 aufgeführten Gleichungen. Der beschriebene Ansatz für eine Reaktion n -ter Ordnung lässt auch nicht ganzzahlige Reaktionsordnungen zu.

Tabelle 2.1: Beispiele für Geschwindigkeitsgesetze und die dazugehörige Dimension der Geschwindigkeitskonstante k .

Reaktionsordnung	Geschwindigkeitsgesetz	Dimension von k
1. Ordnung	$r = k(T) \cdot C_A$	s^{-1}
2. Ordnung	$r = k(T) \cdot C_A^2$	$l \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
2. Ordnung (bimolekular)	$r = k(T) \cdot C_A \cdot C_B$	$l \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
n -te Ordnung	$r = k(T) \cdot C_i^n$	$l^{n-1} \text{ mol}^{1-n} s^{-1}$

2.1.4 Auswerteprogramme zur Thermokinetik

Die Ermittlung von Aktivierungsparametern auf der Grundlage der Arrhenius-Gleichung aus thermoanalytischen Daten wurde mit der Anwendung iterativer FQSⁱ-Minimierungsverfahren in EDV-Programmen zunehmend erschlossen. Die zumeist erforderliche numerische Integration des zugrunde liegenden Differentialgleichungssystems stellt in der Verbindung mit einem Verfahren der FQS-Minimierung den eigentlichen Kern der Computerprogramme dar¹⁰.

Ein wichtiger Aspekt in der Anwendung nichtlinearer Auswertungen stellt die direkte Bestimmung der Arrhenius-Parameter im erwarteten kinetischen DGLⁱⁱ-Modell dar. Daraus ergeben sich in der Praxis zwei wesentliche Vorteile gegenüber der kinetischen Auswertung durch eine Linearisierung des Modells. Zum einen können komplexe DGL-Modelle, die nicht oder nur näherungsweise in lineare Formen überführbar sind, angewendet werden. Der andere Vorteil besteht darin, dass die in linearen Anwendungen notwendige Transformation der Messdaten entfällt. Damit wird auch das Auftreten einer verzerrten Wichtung der Residuen aufgrund der ungleich bewerteten Messfehler bei der Ermittlung des Minimums der FQS vermieden. Lineare Auswertemethoden sind im Falle ihrer Anwendbarkeit jedoch für die Ermittlung von Startparametern für die kinetische Auswertung geeignet.

Eine Besonderheit der kinetischen Auswertung ergibt sich aus der hohen Korrelation zwischen den Aktivierungsparametern in der Arrhenius-Gleichung (s. Gleichung 2.8). Die stark ausgeprägte Abhängigkeit von $\ln k_0$ und E_a wird in der thermischen Analyse als „scheinbarer Kompensationseffekt“ beschrieben. Dieser ist jedoch nicht physikalisch-chemischer Natur, sondern allein auf die mathematische Struktur der Arrhenius-Gleichung zurückzuführen.

In der Auswertung experimenteller Datensätze mit einem einfachen kinetischen Modell führt die Korrelation der Aktivierungsparameter zu einem lang gezogenen steilwandigen Tal der Fehlerquadratsumme, wenn diese als Funktion der beiden Parameter $\ln k_0$ und E_a im Raum dargestellt werden¹¹.

ⁱ FQS: Fehlerquadratsumme

ⁱⁱ DGL: Differentialgleichung

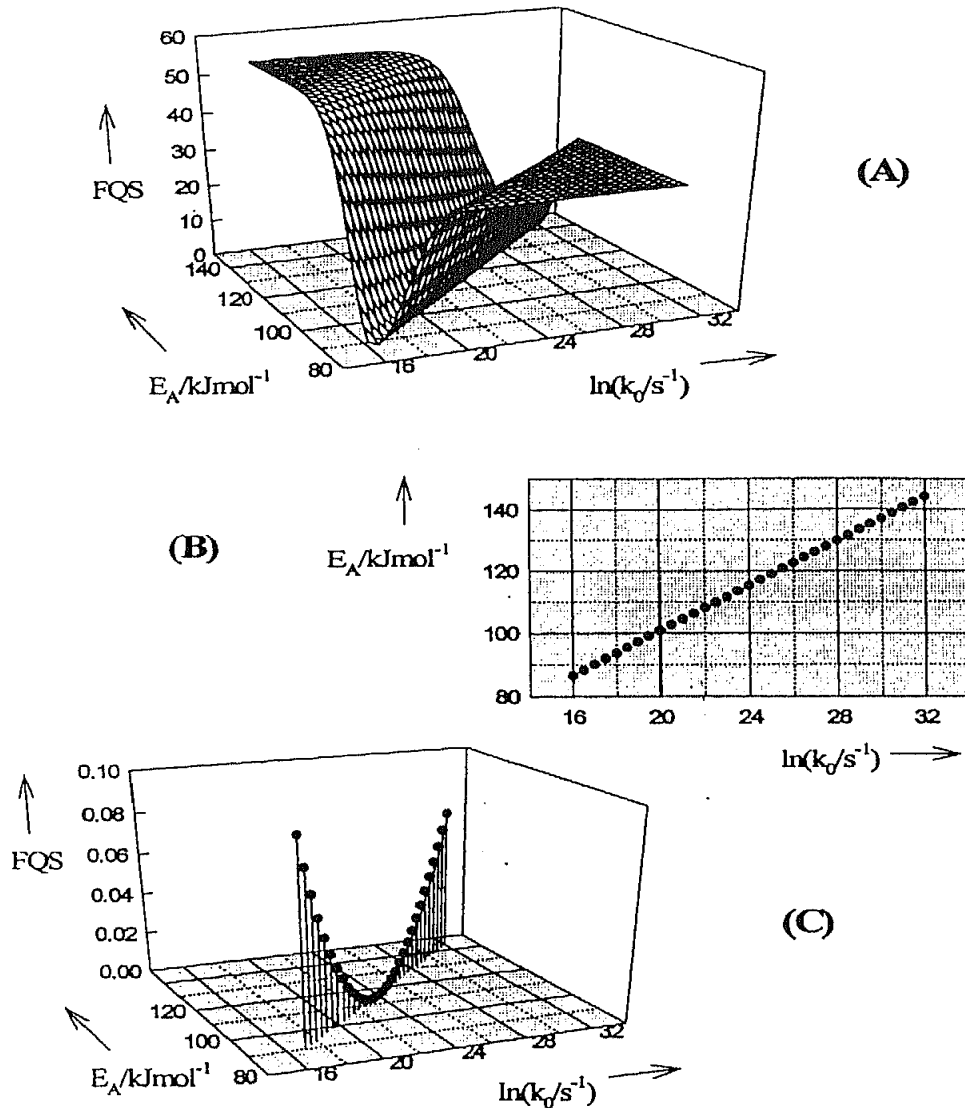


Abb. 2.1: Verhalten der Fehlerquadratsumme in Ausgleichsproblemen mit Aktivierungsparametern in einer Gleichung vom Arrhenius-Typ am Beispiel eines simulierten Datensatzes¹⁰. Teil (A) zeigt die FQS als Funktion der Aktivierungsparameter $\ln k_0$ und E_a , der Teil (B) die Ergebnisse der Parameterschätzungen von E_a bei vorgegebenem $\ln k_0$ und Teil (C) das Minima der FQS bei den in (B) erhaltenen Aktivierungsenergien E_a .

In der Abb. 2.1 ist für einen simulierten Datensatz zu erkennen, dass dieses Tal scharf in ein Plateau eingeschnitten ist, wobei die Sohle linear im Raum ausgerichtet ist, wie deren Projektion in die $\ln k_0 - E_a$ -Ebene im Teil (B) der Abb. 2.1 zeigt. Die zugehörigen Minima der FQS sind im Teil (C) der Abb. 2.1 in Abhängigkeit der beiden Parameter aufgetragen und stellen den Schnitt entlang der im Teil (A) sichtbaren Talsohle dar, deren Richtung durch die Gleichung 2.9 formulierbar ist:

$$E_a = A \cdot \ln k_0 + B. \quad (2.9)$$

Als Konsequenz daraus treten relativ leicht Verschiebungen des flachen Minimums der FQS in der kinetischen Auswertung auf, wenn Messdaten mit geringfügig veränderten systematischen bzw. zufälligen Störungen behaftet sind.

In einer Diskussion der aus dem Experiment ermittelten Aktivierungsparameter ist daher immer deren Abhängigkeit voneinander zu beachten. Der Vergleich von Aktivierungsenergien auf Grundlage einer Gleichung vom Arrhenius-Typ ist nur dann zuverlässig, wenn systematische Fehler des Experiments durch entsprechende Aufwendungen gering gehalten werden.

T2KINETIK

Das Programm T2Kinetik¹² erwirkt eine Anpassung an eine Formalkinetik, die sich aus einem temperaturabhängigen Term $F1$ und einem temperaturunabhängigen Term $F2$ zusammensetzt:

$$\frac{dX(t)}{dt} = F1(X(t), T) \cdot F2(X(t)). \quad (2.10)$$

Hierdurch können bei Reaktionen, die sich aus mehreren Reaktionsschritten zusammensetzen, zwei Aktivierungsenergien und zwei Häufigkeitsfaktoren sowie gegebenenfalls der Autokatalysefaktor ermittelt werden.

Zur kinetischen Auswertung müssen mindestens drei verschiedene Dateien mit Daten des Programms Aequidistant eingelesen werden. Alle Daten werden nach gleichen Umsätzen sortiert und die zugehörigen Quotienten Q_{ij} aus den Differentialquotienten dX/dt gebildet:

$$Q_{ij} = \frac{\left. \frac{dX}{dt} \right|_i}{\left. \frac{dX}{dt} \right|_j}. \quad (2.11)$$

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit dieser Differentialquotienten kann unter Vorgabe von drei verschiedenen Modellen durchgeführt werden: Arrhenius-Modell, temperaturabhängige Autokatalyse und temperaturabhängiges Michaelis-Menten-Modell. Für den temperaturabhängigen Term $F1$ gilt nach dem Arrhenius-Modell:

$$F1 = \frac{k_{\infty}}{C_0} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}. \quad (2.12)$$

In einem zweiten Schritt kann die Anpassung an den isothermen Teil der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. Dazu werden die Daten auf eine Bezugstemperatur umgerechnet und per Marquardtverfahren an folgende Modelle angepasst: Kinetik n-ter Ordnung, Kinetik n-ter Ordnung mit Autokatalyse, Kinetik n-ter Ordnung mit Michaelis-Menten-Kinetik. Der temperaturunabhängige Term für eine Kinetik n-ter Ordnung setzt sich wie folgt zusammen:

$$F2 = (1 - X)^n. \quad (2.13)$$

Als Ergebnis des Programms T2Kinetik erhält man die Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen sowie Häufigkeitsfaktoren von bis zu zwei Reaktionsschritten. Nachteilig an diesem Kinetikprogramm ist die Notwendigkeit von mindestens drei Messungen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

NETZSCH Thermokinetics

Netzsch Thermokinetics¹³ ist ein Softwaremodul zur kinetischen Auswertung thermischer Messungen in Verbindung zu den von der Netzsch-Gerätebau GmbH gelieferten Geräten. Über die allgemeine Schnittstelle ASCII-File wird der Zugriff auf Daten verschiedener Geräte ermöglicht. Es können sämtliche Datentypen ausgewertet werden, die mit den Messverfahren Thermogravimetrie (TG), Differentialthermoanalyse (DTA), Differential-Scanning-Calorimetry (DSC), Massenspektroskopie, Dilatometrie oder Rheometrie gewonnen werden.

Der kinetischen Auswertung können Modelle zugrunde gelegt werden, die ein-, zwei-, drei- oder vierstufige Prozesse beinhalten und in der die Einzelschritte als unabhängig, parallel, konkurrierend oder aufeinander folgend verknüpft sind. Jedem Reaktionsschritt kann wahlweise ein Reaktionstyp aus einer Vielzahl von Modellen zugeordnet werden, u. a. Reaktionen n-ter Ordnung, Diffusionsmodelle, Phasengrenzreaktionen autokatalytische Reaktionen, Keimbildung.

Liegen von einer Probe mehrere, mit unterschiedlicher Heizrate aufgenommene Messungen vor, so kann eine modellfreie Abschätzung der Aktivierungsenergie vorgenommen werden. Schließlich wird der Präexponentialfaktor $\ln k_0$ unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung ermittelt. Anschließend wird eine multivariante nichtlineare Regression durchgeführt. Sie verwendet in einem modifizierten Marquardtverfahren ein Runge-Kutta-Verfahren 6. Grades zur Lösung eines Differentialgleichungssystems, das sich im Wesentlichen aus den verschiedenen Reaktionstypen gehörigen Differentialgleichungen und ihren Verknüpfungen aufbaut.

Das Programm Thermokinetics ist speziell auf die Anwendung in der thermischen Analyse (DTA, DSC, TG) und die Auswertung von Feststoffreaktionen ausgerichtet. Eine Adaption für reaktionskalorimetrische Messungen kann nicht durchgeführt werden. Daher war die Verwendung in dieser Arbeit nicht möglich.

AKTS

Die Hauptanwendung der AKTS-Software¹⁴ liegt in der kinetischen Auswertung von Feststoffreaktionen, die mit Hilfe von thermoanalytischen Messmethoden (TG, DTA, DSC usw.) untersucht wurden. Ausgewertet werden Datensätze mit verschiedenen Heizraten. Wie schon für das Programm Netzsch beschrieben, kann die Aktivierungsenergie über eine modellfreie Analyse (z. B. Friedman-Analyse) abgeschätzt werden und mit einem der vorliegenden Modelle die Reaktionskinetik angepasst werden. Auch dieses Programm ist für die Auswertung von TA-Messungen konzipiert und kann nicht für die vorliegende Arbeit verwendet werden.

ReactOp

Das Programm ReactOp¹⁵ ist konzipiert, um kinetische Parameter zu evaluieren und zur Optimierung von chemischen Reaktoren. Es sind vordefinierte Modelle für Batch-, Semibatch- und kontinuierliche Reaktoren in verschiedenen Betriebsweisen vorhanden. Nach der Definition eines Reaktors und des Reaktionsmechanismus (einfache Reaktionen, Folge- und Parallelreaktionen, Autokatalyse) kann dieses Modell für die Bestimmung kinetischer Parameter und zur Reaktoroptimierung genutzt werden. Es können beliebige

Reaktionsbedingungen definiert werden, jedoch keine Temperaturabhängigkeit der Konstanten, die das Messumfeld beschreiben, wie die Reaktorwärmekapazität und die Wärmekapazität des Reaktorinhalts.

Die Anpassung der zugrunde liegenden Differentialgleichungen erfolgt durch numerische Integration mit einem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung oder einer BDF-Methode nach Gear. Die FQS-Minimierung geschieht mit einem modifizierten Gauss-Newton-Verfahren.

TA-kin

TA-kin ist ein Kinetik-Programm¹⁶, welches insbesondere für die Auswertung kalorimetrischer Experimente entworfen wurde. Es sind verschiedene Variablen, die direkt von der Reaktionskinetik beeinflusst werden, als Messwerte für die kinetische Auswertung einsetzbar, z. B. Temperatur T , Reaktionswärme q , Konzentrationen C oder die Stoffmenge n .

Es können Modelle für Experimente der Thermischen Analyse und kalorimetrische Untersuchungen in adiabatischer, isothermer und isoperiboler Fahrweise mit Batch- und Semi-Batch-Technik sowie Messungen in einer Temperaturrampe definiert werden. Des Weiteren liegen eine Vielzahl von Modellen für Heterogenreaktionen und Homogenreaktionen zur Auswahl vor. Ein Reaktionssystem beinhaltet mindestens eine chemische Reaktion, die durch eine Reaktionsgleichung, ein kinetisches Zeitgesetz, Aktivierungsparameter und eine Reaktionsenthalpie charakterisiert wird.

Grundlegende Modelleigenschaften werden durch die Spezifizierung des Reaktors bestimmt, z. B. hängt die Anzahl der notwendigen Differentialgleichungen von der Arbeitsweise und der Sensorzeitkonstanten ab. Zuerst wird das Wärmeaustauschverhalten des Reaktors ausgewählt. Beim isoperibolen Fall beeinflussen sowohl Wärmestau als auch Wärmeaustausch sowie definierte Umgebungstemperaturprofile den Reaktionsablauf. Die für die Messumgebung charakteristischen Werte für die Wärmekapazität des Reaktorinhalts und den Wärmeaustausch des Messsystems können sowohl volumen- als auch temperaturabhängig eingegeben werden. Das Anfangsfüllvolumen des Reaktors und die Sensorzeitkonstante sind weitere charakteristische Reaktoreigenschaften. Die Zeitkonstante des Sensors ist lediglich für Betriebsweisen interessant, bei denen die Reaktortemperatur als reaktionskinetisch beeinflusste Variable auftritt.

Die Auswahl der Zielkinetik bestimmt die mathematische Modellgrundlage des Reaktionssystems. Die zugrunde liegenden Differentialgleichungen für eine Homogenreaktion sind im Folgenden beschrieben. Das System wird auf Grundlage des allgemeinen kinetischen Zeitgesetzes definiert, wobei die Geschwindigkeitskonstante $k_j(T)$ die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius (vgl. Gleichung 2.8) beinhaltet:

$$\dot{\xi}_j = V \cdot k_j(T) \prod_{i=1}^M C_i^{n_{j,i}} \quad (2.14)$$

Für adiabatische sowie isoperibole Betriebsweisen erweitert sich das System um die Tian-Gleichung, die das Wärmeaustauschverhalten des Messsystems beschreibt:

$$\dot{T}_R = -\frac{1}{c_p} \left[\sum_{j=1}^R \dot{\xi}_j \cdot \Delta_R H_j + k_w \cdot (T_R - T_U) \right] \quad (2.15)$$

Außerdem beinhaltet das System unter Umständen eine Differentialgleichung erster Ordnung zur Modellierung der Sensorträgheit:

$$\dot{T}_S = -\frac{1}{\tau_s} \cdot (T_S - T_R) \quad (2.16)$$

Für die numerische Integration wird ein adaptives Runge-Kutta-Verfahren eingesetzt, welches unter Umständen individuell an das zu lösende Problem angepasst werden muss. Der Runge-Kutta-Integrator löst das DGL-System als Anfangswertproblem. Die iterative Anpassung der Parameter verwendet einen Fehlerquadratsummen-Minimierungsalgorithmus nach Marquardt und Levenberg.

2.2 Reaktionskalorimetrie

Der Begriff Kalorimetrie leitet sich aus dem lateinischen Ausdruck für Wärme *calor* und dem griechischen Wort *metry* (Messung) her. Bei der Kalorimetrie wird die durch eine chemische Reaktion freigesetzte Wärmemenge als Temperaturänderung gemessen, um kalorischen Größen für die Reaktor- und Anlagendimensionierung, wie Mischungsenthalpien, Wärmekapazitäten, Schmelz- und Reaktionsenthalpien, zu bestimmen.

Außerdem können aus Messdaten kinetische Konstanten (Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit, Brutto-Aktivierungsenergie) bestimmt werden. Die ausgewählten kinetischen Reaktionsmodelle werden für die quantitative Prozessbeschreibung und –optimierung verwendet.

Ein weiterer Einsatz kalorischer Daten ist die Festlegung von Sicherheitsgrenzen für die Prozessführung bei absatzweiser, halbkontinuierlicher und kontinuierlicher Fahrweise, sowie die Entwicklung und Erprobung einer geregelten Reaktionsführung mit dem Ziel einer Kapazitäts- und Selektivitätsoptimierung.

Die Basis reaktionskalorimetrischer Messungen ist die Bilanzierung der Masse- und Energieflüsse innerhalb des Reaktors und dessen Umgebung. Dabei kann die freigesetzte chemische Wärme durch Gegenüberstellung der Bilanzterme, die Wärmeerzeugung, Wärmeabfuhr und Akkumulation beschreiben, in einer allgemeinen makroskopischen Wärmebilanz ermittelt werden. D. h., das gesamte Reaktionsvolumen einschließlich des Reaktors und der Kühlflüssigkeit wird als Bilanzraum betrachtet. Aus der Reaktionsmasse heraustretende Wärmeströme erzeugen Wärmesenken und sind mit einem negativen Vorzeichen behaftet. In die Reaktionsmasse hineintretende Wärmeströme erzeugen Wärmequellen und sind mit einem positiven Vorzeichen behaftet.

Die Wärmebilanz ist das Ergebnis der Enthalpiebilanz der im Rührkessel eines Reaktionskalorimeters ablaufenden Prozesse:

$$\dot{q}_{accu} = \dot{q}_R + \dot{q}_{dos} + \dot{q}_c + \dot{q}_f + \dot{q}_{sec} \quad (2.17)$$

Die in Gleichung 2.17 beschriebene akkumulierte Wärmemenge \dot{q}_{accu} setzt sich aus der Wärmeproduktionsrate der Reaktion \dot{q}_R , dem Wärmefluss durch Dosierung \dot{q}_{dos} , der Wärmeproduktion der Kalibrierheizung \dot{q}_c , dem Wärmefluss zur Reaktorwand \dot{q}_f und

sekundären Wärmeeffekten \dot{q}_{sec} zusammen. Die einzelnen Prozesse sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt und werden im Folgenden genauer erläutert.

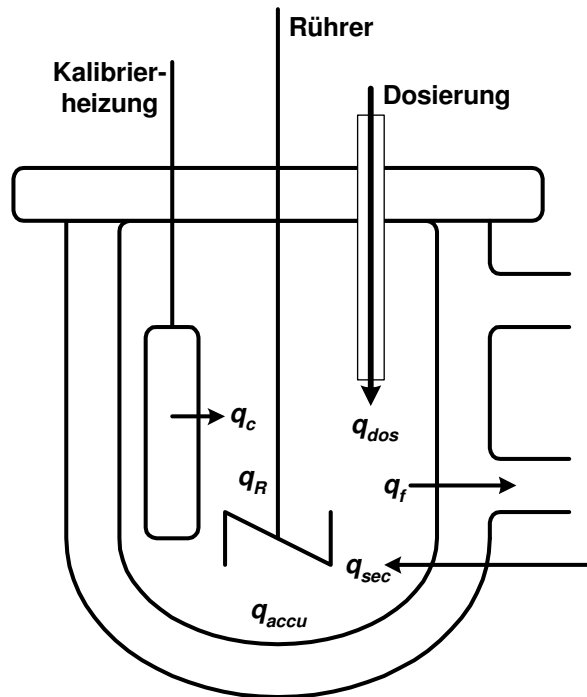


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Wärmebilanz eines Rührkessels. Die akkumulierte Wärmemenge \dot{q}_{accu} setzt sich aus der Wärmeproduktionsrate der Reaktion \dot{q}_R , dem Wärmefluss durch Dosierung \dot{q}_{dos} , der Wärmeproduktion der Kalibrierheizung \dot{q}_c , dem Wärmefluss zur Reaktorwand \dot{q}_f und sekundären Wärmeeffekten \dot{q}_{sec} zusammen.

Die bei Temperaturänderungen auftretende Erwärmung bzw. Abkühlung der Reaktionsmasse wird durch den Akkumulationsterm \dot{q}_{accu} erfasst:

$$\dot{q}_{\text{accu}} = m \cdot c_p \cdot \frac{dT_R}{dt} \quad (2.18)$$

Die Wärmeproduktionsrate \dot{q}_R ist die primäre Zielgröße einer kalorimetrischen Messung. Sie ist durch das Reaktionsvolumen V_R , die Reaktionsgeschwindigkeit r und die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ des Prozesses gegeben:

$$\dot{q}_R = V_R \cdot r \cdot (-\Delta_R H) \quad (2.19)$$

Die gemessene Wärmeproduktionsrate \dot{q}_R ist allerdings nur dann proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit r , wenn keine weiteren thermischen Effekte (z. B. Mischungswärmen) berücksichtigt werden müssen.

Der durch die Dosierung von Reaktanten mit der Temperatur T_{dos} verursachte Wärmefluss wird mit Hilfe des Terms \dot{q}_{dos} berücksichtigt:

$$\dot{q}_{dos} = (\dot{m} \cdot \bar{c}_p)_{dos} \cdot (T_{dos} - T_R) \quad (2.20)$$

Ist im Reaktionsraum eine Kompensations- oder Kalibrierheizung eingebaut, ergibt sich unter Berücksichtigung des Akkumulationsterms für das Heizmaterial der Wärmefluss \dot{q}_c :

$$\dot{q}_c = U \cdot I - (m \cdot c_p)_c \cdot \frac{dT_c}{dt} \quad (2.21)$$

Der Term \dot{q}_f erfasst den Wärmefluss vom Reaktor zur Reaktorwand. Dieser ist abhängig vom reaktionsseitigen Wärmeübergangskoeffizient k_w , der Wärmeaustauschfläche A und der Temperatur auf der Wandinnenseite T_w :

$$\dot{q}_f = k_w \cdot A \cdot (T_R - T_w) \quad (2.22)$$

Die Wärmebilanz der Reaktorwand im instationären Zustand wird durch die Fouriersche Wärmeleitungsgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

Der Term \dot{q}_{sec} erfasst sekundäre Wärmeeffekte, wie Wärmeverluste an die Umgebung und durch den Rührer eingetragene Leistung.

Die Stoffbilanz für den idealen Rührkessel im Satzbetrieb ergibt sich aus der zeitlichen Änderung der Stoffmenge im Bilanzraum:

$$\frac{dn_i}{dt} = V_R r_i \quad (2.24)$$

mit der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit r_i , die alle im System ablaufenden Reaktionen j umfasst, an denen die Komponenten i beteiligt sind:

$$r_i = \sum_{j=1}^N \nu_{ij} \cdot r_{ij} \quad (2.25)$$

Für den Teilfließbetrieb muss die Stoffbilanz um die Stoffzufuhr bzw. –abfuhr der Komponenten erweitert werden, die im Verlauf der Umsetzung zudosiert oder ausgetragen werden:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,0} + V_R \cdot R_i \quad (2.26)$$

Um aus kalorimetrischen Messungen kinetische Daten zu gewinnen, muss darauf geachtet werden, dass nur eine einzelne Reaktion vorliegt oder eine Reaktion, die im Vergleich zu den übrigen Reaktionen das Reaktionsgeschehen maßgeblich bestimmt. Eine Zuordnung der gemessenen Wärmeproduktionsrate q_R zu mehreren gleichzeitig ablaufenden Reaktionen ist ohne zusätzliche aufwändige Online-Analytik nicht möglich.

2.2.1 Klassifizierung von Reaktionskalorimetern

Reaktionskalorimeter können zur sicherheitstechnischen Untersuchung von chemischen Prozessen eingesetzt werden. Neben thermodynamischen Größen können auch kinetische Daten gewonnen werden. Die erhaltenen Daten können zur Optimierung chemischer Prozesse verwendet werden.

Der prinzipielle Messaufbau ist für viele der eingesetzten Kalorimeter ähnlich (vgl. Abb. 2.3). Kernstück ist ein doppelwandiger Reaktionsbehälter, dessen Material vom technischen Einsatzbereich abhängt. Der Mantel wird von einem Temperiermedium durchströmt, das in einer separaten Temperiereinheit je nach Fahrweise auf die gewünschte Temperatur geregelt wird. Die Genauigkeit wird unter anderem durch die Temperaturmessung bestimmt. Diese erfolgt mit Widerstandsthermometern und Thermoelementen.

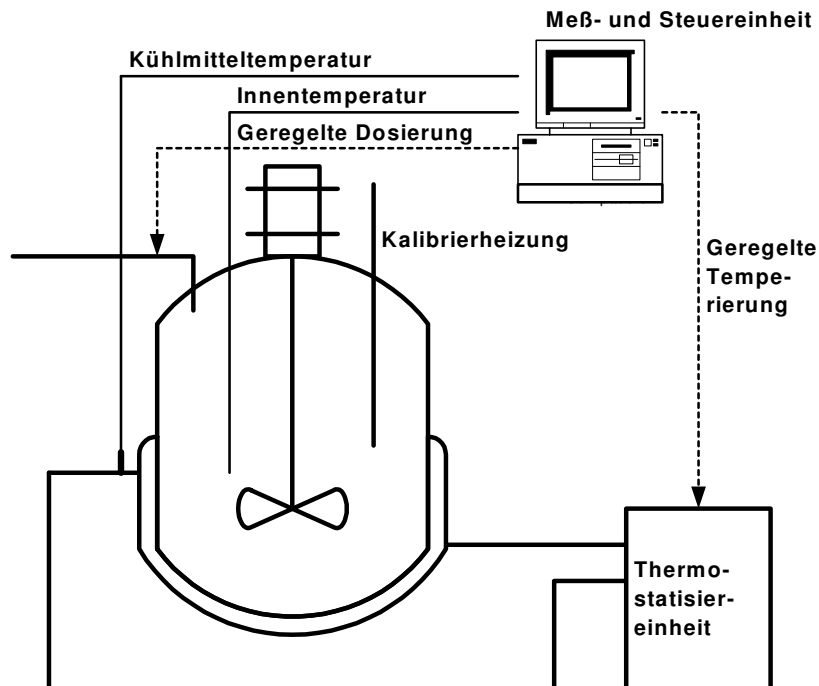


Abb. 2.3: Prinzipieller Aufbau eines Reaktionskalorimeters (nach Steinbach¹⁷).

Weiterhin können moderne Kalorimeter mit einer ganzen Reihe von Zusatzausrüstungen versehen werden, so dass eine Vielzahl von unterschiedlichen Dosiervarianten, Verfahrensteuerungen, wie z. B. pH-wertabhängig, und zusätzliche Messwerterfassungen, wie die simultane Erfassung von Dichte- und Viskositätsänderungen oder Produktionsraten von nicht kondensierbaren Gasen möglich sind. Weiterhin sind auch besondere Rückflusskühler erhältlich, mit denen man u. a. Reaktionen unter Siedebedingungen oder Eintopfverfahren mit zwischenzeitlichen Destillationsschritten untersuchen kann¹⁷.

Neben den thermischen Analysemethoden DTA und DSC gibt es Reaktionskalorimeter, die nach ihrer Betriebsart eingeteilt werden können. Man unterscheidet hier isotherme, adiabatische und isoperibole Kalorimetrie. Einen Überblick thermokinetischer Messverfahren und ihre Hauptanwendung gibt Tabelle 2.2 wieder.

Tabelle 2.2: Thermokinetische Messverfahren und ihre Hauptanwendung in der Sicherheitstechnik¹⁸.

Kalorimetertyp	Hauptanwendung
DTA, DSC	„Screening-Test“ (lineares Aufheizen): Zersetzungsreaktionen Folgereaktionen Phasenübergänge Reaktionswärme
Adiabatisch	Adiabatische Temperaturerhöhung Adiabatische Induktionszeit
Isotherm	Kinetische Daten Reaktionswärme
Isoperibol	Kinetische Daten Reaktionswärme

Isotherme Messverfahren

Bei der isothermen Kalorimetrie wird durch Regelungstechnik die Temperatur der Reaktionsmasse über den gesamten Reaktionsverlauf konstant gehalten. Dazu ist es notwendig, die durch Reaktion freigesetzte Wärme abzuführen, weil Akkumulation von Wärme die Isothermie stört.

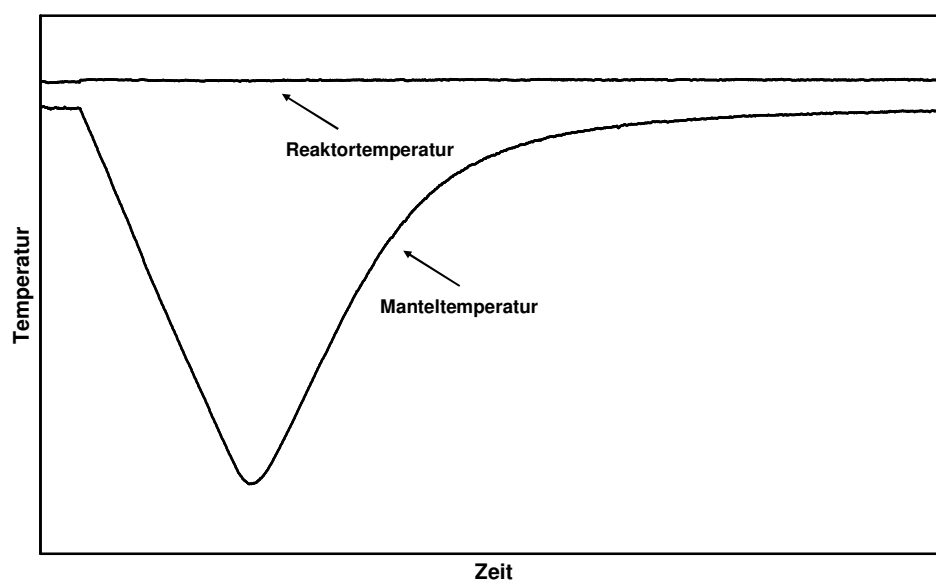


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der zeitlichen Temperaturverläufe eines isotherm betriebenen Kalorimeters mit Kühlung durch einen Wärmestrom im Mantel.

In der Regel wird die produzierte Wärme über einen temperaturgeregelten Doppelmantel abgeführt. Isotherme Kalorimeter sind deshalb aktive Wärmeflusskalorimeter. Messgrößen sind neben der Reaktortemperatur die Eingangs- und die Ausgangstemperatur des Temperiermediums. Abb. 2.4 zeigt den schematischen Verlauf der Reaktionstemperatur einer exothermen Reaktion in einem isothermen Kalorimeter. In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die Reaktortemperatur über den gesamten Verlauf konstant ist. Dies wird durch die Abführung der freiwerdenden Reaktionswärme über den Mantel des Reaktors bewerkstelligt, wozu dessen Temperatur geregelt wird. Je größer die Reaktionsgeschwindigkeit r und die freiwerdende Wärmemenge q_R sind, umso weiter muss die Manteltemperatur abgesenkt werden, um die Wärme abzuführen. Die Auswertung isothermer Messungen erfolgt nach unterschiedlichen Methoden, wie z. B.:

- Bei der **Wärmeflusskalorimetrie** wird der Wärmeübergang durch die Reaktorwand vor und nach der Reaktion, gegebenenfalls auch während der Versuchsdurchführung, durch eine Kalibrierung bestimmt. Die Wärmeproduktionsrate q_R der chemischen Reaktion wird unter Vernachlässigung des Verlustterms nach Gleichung 2.27 mit der Reaktortemperatur $T_R = \text{const.}$ und der Manteltemperatur $T_M = f(t)$ berechnet:

$$q_R = k_w \cdot A \cdot (T_R - T_M) \quad (2.27)$$

Das Produkt aus Wärmeaustauschfläche A und dem Wärmeübergangskoeffizient k_w sollte während der Reaktion idealerweise konstant bleiben. Es kann sich jedoch durch Viskositätsänderungen und Änderungen der Wärmeaustauschfläche, besonders bei Reaktionen in halbkontinuierlicher Fahrweise, ändern.

- Das Auswerteprinzip der **Wärmebilanzkalorimetrie** ist unabhängig von der Änderung des Wärmedurchgangs. Bilanziert wird bei diesem Verfahren über den konvektiven Wärmestrom des Mantelraums. Hierbei ist \dot{m}_M der Massenstrom der Mantelflüssigkeit, $c_{p,M}$ die Wärmekapazität der Mantelflüssigkeit und T_M die Temperatur der Mantelflüssigkeit. Die Wärmebilanz zur Berechnung des chemischen Wärmestroms lautet unter Annahme einer idealen Vermischung im Mantelraum (mit $T_R = \text{const.}$ und $T_M = f(t)$):

$$q_R = \dot{m}_M \cdot c_{p,M} \cdot (T_{M,aus} - T_{M,sein}) \quad (2.28)$$

Der Vorteil der isothermen Reaktionskalorimetrie liegt darin, dass eine Reaktionsführung unter praxisnahen Bedingungen möglich ist. Eine Modellentwicklung zur Beschreibung kinetischer Vorgänge ist aufgrund des Wegfalls von Temperaturabhängigkeiten einfach. Nachteilig ist der sehr große apparative Aufwand hinsichtlich der Mess- und Regelungstechnik. In der Praxis ist es nicht möglich, streng isotherme Bedingungen einzuhalten, weil weder eine optimale Regelung der Reaktortemperatur, noch eine beliebig großer Wärmeübergangskoeffizient möglich sind. Deshalb sollte auch der Akkumulations-term in der Auswertung berücksichtigt werden.

Adiabatische Messverfahren

Das Prinzip der adiabatischen Kalorimetrie beruht darauf, dass die gesamte freiwerdende chemische Wärme von der Reaktionsmasse gespeichert wird. Dies kann durch Nachführen der Umgebungstemperatur oder durch eine entsprechende Isolierung des Reaktors erreicht werden. Durch Nachführung der Umgebungstemperatur des Kalorimeters auf Reaktortemperatur wird erreicht, dass die treibende Temperaturdifferenz im konduktiven Term vernachlässigbar klein wird. Sorgt man durch entsprechende Isolierungsmaßnahmen dafür, dass der Wärmedurchgangswiderstand zwischen Reaktor und Umgebung im Idealfall unendlich groß wird, so wird der Wärmeübergangskoeffizient gleich Null. In beiden Fällen fließt dann keine Wärme an die Umgebung ab. Des Weiteren muss zum Erreichen einer guten adiabatischen Verhaltens dafür gesorgt werden, dass die Wärmekapazität des Reaktors und seiner Einbauten möglichst klein sind, damit die produzierte Wärmemenge vollständig zum Aufheizen der Reaktionsmasse zur Verfügung steht. Abb. 2.5 zeigt den schematischen Verlauf der Reaktortemperatur einer exothermen Reaktion in einem adiabatischen Reaktionskalorimeter. Der Reaktionsstart ist durch ein Ansteigen der Reaktorinnentemperatur gekennzeichnet und das Reaktionsende durch eine wieder konstante Reaktorinnentemperatur.

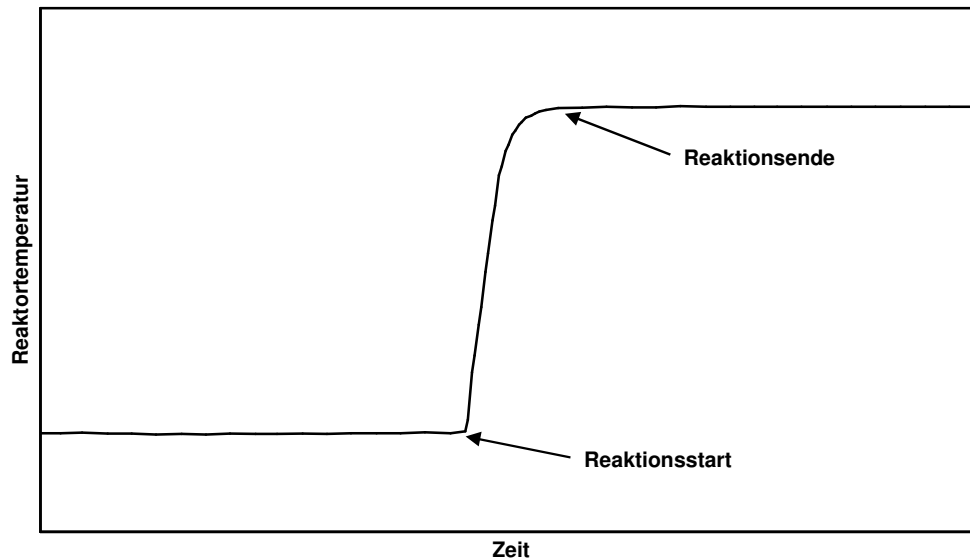


Abb. 2.5: Schematischer Verlauf der Reaktortemperatur einer exothermen Reaktion in einem adiabatischen Reaktionskalorimeter.

Die Wärmebilanz für ein adiabatisches Kalorimeter zur Berechnung der chemischen Wärmeproduktionsrate mit $T_R = f(t)$ und $T_R = T_M$ lautet allgemein:

$$q_R = \sum_i (m_i \cdot c_{p,i}) \cdot \frac{dT_R}{dt} \quad (2.29)$$

Ein wesentlicher Vorteil der adiabatischen Reaktionskalorimetrie ist der sehr einfache apparative Aufbau. Des Weiteren ist die adiabatische Kalorimetrie eine sehr empfindliche Methode, weil der gemessene Temperaturanstieg direkt ausgewertet werden kann. Die gemessene Temperaturerhöhung ist damit direkt proportional zum Umsatz der chemischen Reaktion.

Nachteilig bei dieser Betriebsart ist, dass im Falle mehrerer auftretender Reaktionen Stoff- und Wärmebilanz über die Reaktionsgeschwindigkeiten gekoppelt sind, so dass die Auswertung der Messungen ein adäquates kinetisches Modell voraussetzt. Aus sicherheitstechnischer Sicht ist das Auffinden von Folge und Nebenreaktionen bei höheren Temperaturen ein wertvolles Ergebnis.

Isoperibole Messverfahren

Unter isoperibolerⁱ Betriebsart versteht man den Betrieb eines Kalorimeters mit konstanter Umgebungstemperatur bei möglicherweise unterschiedlicher Temperatur des Meßsystems¹⁹. Dieses Verfahren ist messtechnisch deutlich einfacher realisierbar als isotherme Reaktionsführungen, denn im isoperibolen Fall muss ausschließlich die mittlere Manteltemperatur des Kalorimeters auf einen möglichst konstanten Wert geregelt und eine Ausbildung von deutlichen Temperaturdifferenzen zwischen Kühlmittleingang und -ausgang vermieden werden. Technisch bedeutet dies einen möglichst hohen Massenstrom im Mantel und ein wirkungsvolles externes Temperiersystem für das Wärmeträgermedium, was umso leichter realisierbar ist, je größer das Kühlmittelreservoir ist.¹⁷

Isoperibole Kalorimeter sind passive Wärmeflusskalorimeter: Die freigesetzte Wärme der chemischen Reaktion wird sowohl über den Mantel abgeführt als auch durch die Reaktionsmasse gespeichert.

In Abb. 2.6 ist zu erkennen, dass bei einer exothermen Reaktion nach Zugabe einer Komponente und dem erfolgten Reaktionsstart ein Ansteigen der Reaktortemperatur bis zu einem Maximum zu verfolgen ist. In diesem Bereich ist die erzeugte Wärme größer als die durch die Temperierung abgeführte Wärme. Nach Reaktionsende schließt sich ein Abkühlen auf die Starttemperatur an. Die Manteltemperatur bleibt über den gesamten Reaktionsverlauf konstant.

Zur Berechnung des chemischen Wärmestroms müssen in der Wärmebilanz sowohl der Akkumulationsterm (s. Gl. 2.30) als auch der Konduktionsterm, der die Temperierung beschreibt, berücksichtigt werden (mit $T_R = f(t)$ und $T_M = \text{const.}$):

$$q_{R,i} = \sum_i (m_i \cdot c_{p,j}) \cdot \frac{dT_R}{dt} - k_w \cdot A \cdot (T_M - T_R) \quad (2.30)$$

ⁱ Der Begriff „isoperibol“ (gleichartige Umgebung) wurde von Kubaschewski und Hultgren eingeführt (O. Kubaschewski, R. Hultgren, *Metallurgical and Alloy Thermochemistry Vol. II*, Interscience Publishers, New York 1962).

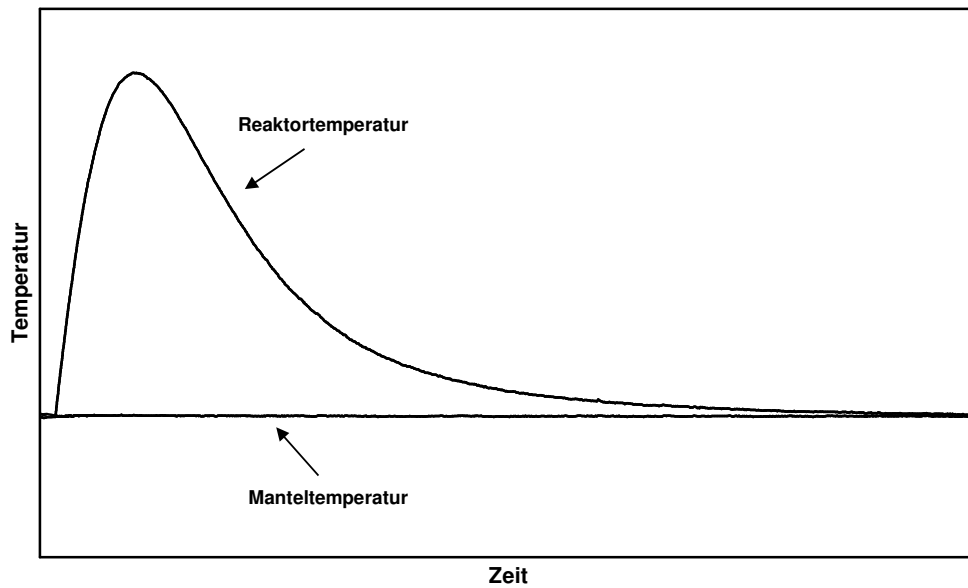


Abb. 2.6: Schematischer Verlauf der Reaktor- und Manteltemperatur einer chemischen Reaktion in einem isoperibolen Kalorimeter.

Der Vorteil der isoperibolen Reaktionskalorimetrie liegt in dem geringen apparativen Aufwand. Ein weiterer Vorzug dieses Messprinzips ist die Möglichkeit, Simultanprozesse hinsichtlich ihres Gefahrenpotentials für ein betriebliches Verfahren leicht erfassen zu können. Auch temperaturabhängige mechanistische Änderungen im Reaktionsverlauf, wie sie bei heterogenen Verfahren häufiger auftreten, sind meist gut erkennbar.¹⁷

Nachteilig ist, dass Temperaturabhängigkeiten der Prozessparameter berücksichtigt werden müssen, weil sich die Temperatur des Reaktionsgemisches während einer Messung über einen nicht vernachlässigbaren Bereich erstreckt. Dies muss auch bei der Wahl des Modells für die Bestimmung kinetischer Parameter beachtet werden.

2.3 Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie

Mit Hilfe der FTIR-Sensorik kann ein analytischer Reaktionsfortschritt gemessen und Zwischenprodukte können identifiziert werden. In Kombination mit der Reaktionskalorimetrie können so online Reaktionsverläufe sowohl thermisch als auch analytisch verfolgt werden. Anwendungen finden sich u. a. in der Verfahrensoptimierung sowie in der sicherheitstechnischen Beurteilung von Reaktionen.

Die Infrarot-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und den Schwingungen und Rotationen eines Moleküls. Durch die Anwendung der Fouriertransformationstechnik ist die IR-Spektroskopie entscheidend weiterentwickelt worden und hat sich seit Mitte der achtziger Jahre gegenüber der Dispersions-Spektroskopie durchgesetzt. In dieser Arbeit soll nur kurz das grundlegende Prinzip und die Anwendung zur Bestimmung kinetischer Daten erläutert werden.

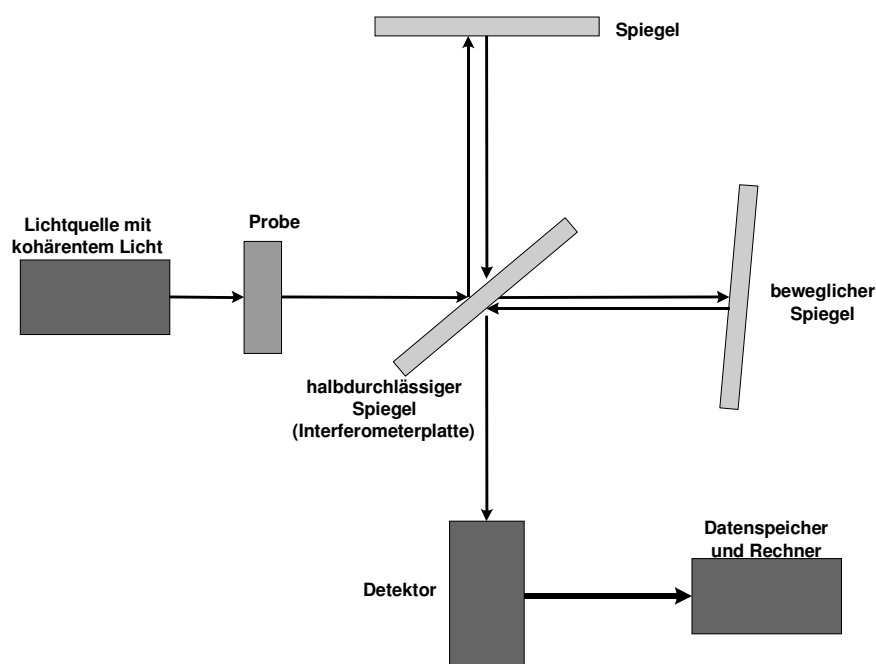


Abb. 2.7: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers.²⁰

Das Kernstück des Spektrometers bildet ein Interferometer. Die prinzipielle Anordnung (Michelson-Anordnung) ist in Abb. 2.7 gezeigt. Eine Lichtquelle liefert Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich, welche durch die Probe auf den Strahlteiler (Interferometerplatte) trifft. Dieser reflektiert eine Hälfte der Strahlung zum feststehenden Spiegel, während die andere Hälfte auf dem beweglichen Spiegel ankommt. Die rücklaufenden Strahlungen interferieren bei der Interferometerplatte und der Detektor zeichnet eine

Überlagerung aller im Spektrum auftretenden Wellenlängen auf. Als Ergebnis erhält man zunächst ein so genanntes Interferogramm²¹.

Der bewegliche Spiegel kann mit einer Geschwindigkeit $r = dx/dt$ hin und zurück bewegt werden. Hierbei werden die Phasenunterschiede zwischen den beiden Strahlenhälften am Detektor erzeugt. Bewegt sich der Spiegel um $x = \lambda/4$, kommt es zur Bildung eines Interferenzminimums am Detektor, da der Phasenunterschied $2x = \lambda/2$ beträgt.

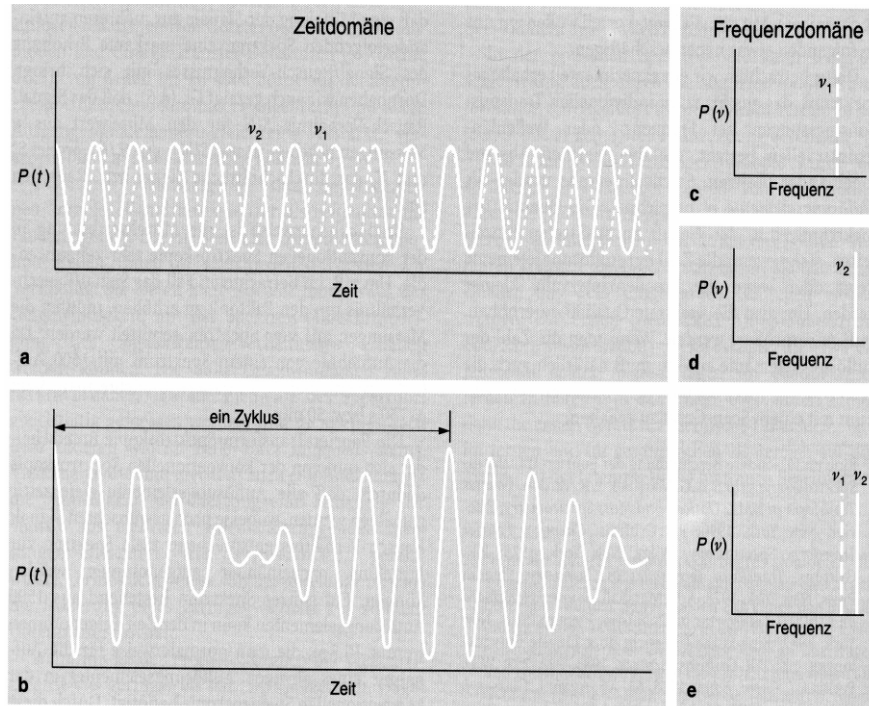


Abb. 2.8: Zeitabhängige (a,b) und frequenzabhängige Darstellung (c,d,e). Aufgenommen wird die Änderung der Strahlungsleistung mit der Zeit. Mit Hilfe der Fourier-Transformation wird die Zeitdomäne in eine Frequenzdomäne umgerechnet.²¹

Die rücklaufenden Strahlungen interferieren, so dass der Signalfluss zeitabhängig wird. Mittels der Fourier-Transformation (vgl. Abb. 2.8) wird das Interferogramm in die Frequenzen der einzelnen Schwingungen zerlegt und es resultiert ein herkömmliches IR-Spektrum:

$$P(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot e^{-i\nu t} dt \quad (2.31)$$

Fourier-Transformations-Spektroskopie bietet eine Reihe von Vorteilen:

- Konventionelle dispersive Spektrometer schneiden sehr viel vom Strahlbündelquerschnitt durch die Spalte ab. Weil keine Eintrittsspalte benutzt werden, ist die übertragene Strahlungsleistung bei FT-Spektrometern in der Regel um 10 bis 200-mal größer als für dispersive Spektrometer (Jacquinot'scher Vorteil). Diese Tatsache trägt viel zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bei.
- Dispersive Spektralapparate erfassen immer nur schmale Wellenlängenintervalle. Beim FT-Verfahren werden alle Wellenlängen gleichzeitig während der gesamten Spektrenaufnahmezeit beobachtet. Somit sind Fourier-Aufnahmen schnell erhältlich, so dass auch schnell ablaufende Vorgänge verfolgt werden können. Durch eine Vielzahl von Abtastungen pro Spektrum kann das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden (Multiplex- oder Fellget'scher Vorteil).
- Die spektrale Auflösung ist im Fourier-Transformations-Spektrum über den gesamten Wellenlängenbereich gleich groß. Die Auflösung kann beschrieben werden als die Wellenzahldifferenz zweier Linien, die vom Gerät gerade noch getrennt werden können:

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 = \frac{1}{x} \quad (2.32)$$

Dies bedeutet, dass die Auflösung in Wellenzahlen mit dem Kehrwert der Entfernung x , die der Spiegel wandert, zunimmt.²¹ Typische Werte liegen im Bereich 2 bis 0,1 cm⁻¹.

Um bei einem Einstrahlgerät störende Signale, z. B. durch Kohlendioxid- und Wasserreste in der Atmosphäre, auszugleichen, muss vor jeder Messung ein Hintergrundspektrum aufgenommen werden. Dieses wird nach Messung der Probe vom Probenspektrum abgezogen.

Eine Untersuchungsmethode in der optischen Spektroskopie ist die Messung der von der Probe durchgelassenen Strahlung (Transmission). Weiterhin kann aber auch die von einer Oberfläche reflektierte Strahlung untersucht werden. Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Gerät ReactIR der Firma Mettler Toledo beruht das Messprinzip auf der Messung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR: attenuated total reflection).

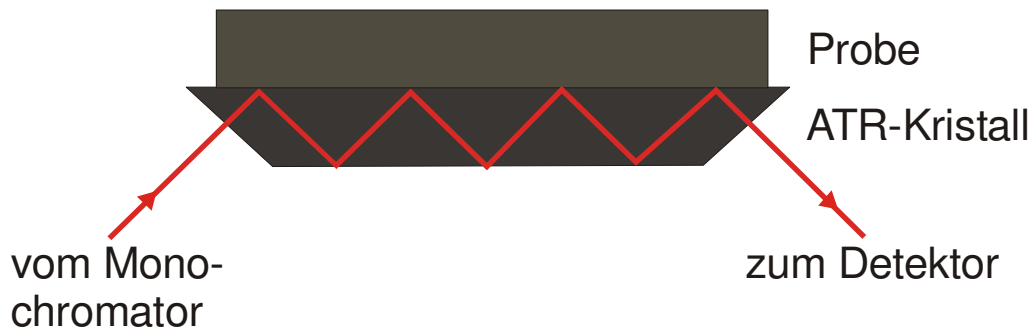


Abb. 2.9: Die Totalreflektion der IR-Strahlung an einem ATR-Kristall.

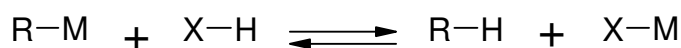
Fällt Licht durch ein Medium mit relativ hohem Brechungsindex (ATR-Kristall) unter einem größeren Winkel als dem Grenzwinkel der Totalreflexion auf die Grenzfläche zu einem Medium mit kleinerem Brechungsindex (Probe), so wird die Strahlung an dieser Grenzfläche fast vollständig reflektiert (vgl. Abb. 2.9). Dabei dringt die Strahlung jedoch auch etwas in die Probe ein, wobei die Eindringtiefe abhängig ist von den Brechungsindizes, der Wellenlänge und des Einfallswinkels ist. Bei der nächsten Reflexion wiederholt sich dieser Vorgang. Die Probe absorbiert bei jeder Reflexion einen Teil der Strahlung, so dass sich die Intensität der Strahlung verändert und ein Reflexionsspektrum resultiert. Dieses ist dem Transmissionsspektrum sehr ähnlich und die Wellenzahlen, bei denen die substanzspezifischen Absorptionen stattfinden, sind die gleichen.

2.4 Metallorganische Reaktionen

Metallorganische Verbindungen werden seit der Entdeckung der Grignard-Reagenzien in der organischen Synthese verwendet. Die moderne Organische Chemie besitzt ein nahezu unerschöpfliches Arsenal an Reaktionen, die den Aufbau einfacher wie hochkomplizierter Zielmoleküle ermöglichen. Unter diesen nehmen Umsetzungen metallorganischer Verbindungen eine zentrale Position ein. Eine Ursache hierfür ist, dass Metallorganyle aufgrund ihrer hohen Reaktivität sehr zuverlässig zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, aber auch von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen eingesetzt werden können. Zusätzlich ist auch wichtig, die Bindungsknüpfung auch mit möglichst hoher Selektivität durchzuführen. Diesem zweiten Kriterium werden Metallorganyle ebenfalls gerecht, weil die große Zahl der zur Verfügung stehenden Metalle und Liganden die Darstellung einer beinahe beliebigen Anzahl metallorganischer Reagenzien mit unterschiedlichen Eigenschaften ermöglicht²².

Arylmetallverbindungen $\text{Ar} - \text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Mg} - \text{Hal}$) sind viel bessere Nucleophile als die entsprechenden metallfreien Aromaten $\text{Ar} - \text{H}$. Daher reagieren sie auch mit vielen Elektrophilen, die den entsprechenden nichtmetallierten Aromaten über eine Substitutionsreaktion nicht angreifen könnten. Überdies gibt es Methoden, Arylmetallverbindungen isomerenrein darzustellen. Damit hat man eine elegante Möglichkeit, ortho-selektive Substitutionsreaktionen durchzuführen, was sonst praktisch unmöglich ist²³.

Eine grundlegende Eigenschaft metallorganischer Verbindungen ist ihre Basizität, d. h. ihre Reaktivität gegenüber Protonendonoren. Die Basizität des Metallorganyls $\text{R}-\text{M}$ ist umso größer, je geringer die Acidität des Protonierungsproduktes $\text{R}-\text{H}$ ist.



Wichtig für das Verständnis von Protonenaustauschreaktionen sind strukturelle Einflüsse auf die Acidität der Säuren. Dabei ist zu erwarten, dass alle Faktoren, die eine Stabilisierung des beim Protonenaustausch gebildeten Anions R^- bewirken, die Stabilität von $\text{R}-\text{H}$ aber nicht oder nur geringfügig beeinflussen, zu einer Erhöhung der Acidität der Säure führen. Die Struktur des Protonendonors kann dabei dessen Acidität auf vielfältige Weise beeinflussen. Induktive Effekte haben einen Einfluss, da bei substituierten Protonendonoren die Säurestärke mit zunehmend elektronenziehenden Charakter des Substituenten

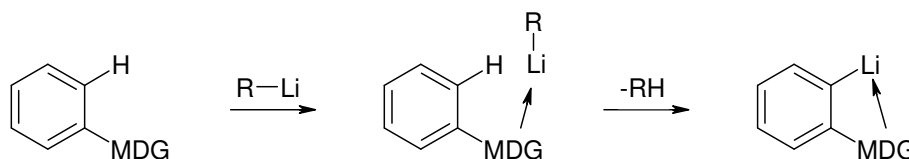
steigt. Auch Mesomerieeffekte, die das Säureanion stärker stabilisieren, erhöhen die Acidität.

Von allen in der organischen Synthese verwendeten metallorganischen Reagenzien haben lithiumorganische Verbindungen die größte Bedeutung. Dies beruht darauf, dass sie leicht zugänglich sind, sich gut handhaben lassen und mit praktisch allen funktionellen Gruppen reagieren.

2.4.1 Deprotonierungsreaktionen

Bestimmte Benzolderivate lassen sich mit Alkylolithiumverbindungen am Aromaten lithiierten. Dies geschieht regioselektiv: Lithiiert wird in ortho-Stellung zu so genannten metallierungsdirigierenden Gruppen (MDG), die eine unverzichtbare Voraussetzung für die Metallierbarkeit mit Lithiumalkylen sind²⁴.

Die MDGs können das elektronendefiziente Li-Atom unter Ausbildung eines Komplexes lose binden und es beim folgenden H-Li-Austausch komplexieren. Die Komplexbildung im Übergangszustand des eigentlichen H-Li-Austausch erfolgt so, dass die C_{Alkyl}-Li-Bindung erhebliche Partialladungen aufweist. Der Alkylrest wird dadurch so basisch, dass er eines der in unmittelbarer Nähe befindlichen ortho-ständigen H-Atome als Proton vom Aromaten abspalten kann. Da zur gleichen Zeit die C-Li-Bindung des ortho-lithiierten Aromaten entsteht, bleibt kein energetisch ungünstiges Carbanion zurück.



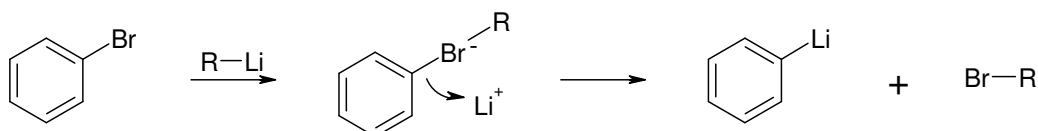
Die schon vorhandene Triebkraft einer Deprotonierungsreaktion mit Lithiumalkylen wird durch das Vorhandensein einer metalldirigierenden Gruppe verstärkt. Das liegt an der hier möglichen Stabilisierung des Lithiumaromaten durch die intramolekulare Komplexierung des Li-Atoms durch die benachbarte MDG. Das ausschließliche Auftreten von ortho-Lithierungen ist also nicht nur eine Folge der Präkoordination des Alkylolithiums an die MDG.

Wenn neben den Fluoratomen ein Bromatom am Aromaten vorhanden ist, muss die Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid durchgeführt werden. Der Grund hierfür ist, dass mit Hexyl- bzw. Butyllithium ein Lithium-Brom-Austausch stattfinden würde.

2.4.2 Halogen-Metall-Austausch

Aryllithiumverbindungen sind auch über Arylhalogenide zugänglich. Diese Reaktionen bieten eine Möglichkeit, das Halogenatom von Arylhalogeniden (Hal = Cl, Br, I) zunächst gegen ein Metall (MgHal, Li) und danach gegen ein Elektrophil auszutauschen. Da sich im allgemeinen Brom einfacher als Chlor oder Iod in Aromaten einführen lässt, sind die entsprechenden Umwandlungen bei Arylbromiden präparativ am wichtigsten.

Es besteht die Möglichkeit Arylbromide mit Alkylolithiumverbindungen in einer Br-Li-Austauschreaktion in Aryllithiumverbindungen zu überführen. Dies ist von Vorteil, wenn das Lithiumatom nicht in ortho-Stellung zu Fluor oder anderen ortho-dirigierenden Gruppen positioniert werden soll. Der Mechanismus des Br-Li-Austauschs in Arylbromiden ist im Folgenden gezeigt:



Aus dem Arylbromid und dem Lithiumalkyl entsteht zunächst ein Lithiumsalz. Sein Anionenteil ein zweibindiges, negativ geladenes Br-Atom mit zehn Valenzelektronen (Bromat-Ion). Dieser Komplex zerfällt dadurch, dass das Li^+ -ion elektrophil eine der C-Br-Bindungen angreift. Dieser Angriff gilt in etwa dem Mittelpunkt der jeweiligen C-Br-Bindung als dem Ort der höchsten Elektronendichte. Wenn das Li^+ diejenige C-Br-Bindung angreift, die bei der Bildung des Komplexes geknüpft wurde, bilden sich die Edukte zurück. Vorzugsweise gilt der Angriff aber der $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-Br}$ -Bindung, wodurch der gesuchte Litiumaromat sowie Alkylbromid entstehen.

Die Umsetzung der auf diese Weise erhältlichen metallierten Aromaten mit Elektrophilen eröffnet den Zugang zu Produkten, die über klassische elektrophile Substitutionsreaktionen am Aromaten nicht oder nicht selektiv zugänglich wären.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Lithiierungsreaktionen mit Fluoraromaten untersucht: die Deprotonierung mit Hexyllithium, die Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid und der Lithium-Brom-Austausch mit Butyllithium. Die verschiedenen Lithiierungsmittel werden je nach Substitutionsmuster des Aromaten und gewünschter Position der Lithiierung angewendet. Um in ortho-Position zu bereits vorhandenen Fluorsubstitutionen zu lithiieren, können Alkylolithium-Verbindungen (z.B. Hexyllithium) und Lithiumdiisopropylamid (LDA) verwendet werden. LDA wird benutzt, wenn Substituenten vorhanden sind, die mit Hexyllithium eine Austauschreaktion eingehen würden. Des Weiteren kann durch Lithium-Brom-Austausch an Positionen lithiiert werden, die nicht in Nachbarschaft zu einer ortho-dirigierenden Gruppe sind.

3 Experimentelles

3.1 Kalorimetrische Messungen

3.1.1 Isoperiboles Kalorimeter (Eigenbau)

Kernstück des verwendeten isoperibolen Kalorimeters DMG ist ein doppelwandiger Glasreaktor, der über einen Kryostaten in einem Temperaturbereich von -75 bis 50 °C temperiert werden kann. Bei Manteltemperaturen unter 0 °C muss das Gefäß zusätzlich außen isoliert werden, um Vereisungen und eine damit verbundene Störung der Messung zu vermeiden. Die Reaktorinnentemperatur wird mit Hilfe eines Pt-100-Temperaturfühlers gemessen und mit einem Computer gespeichert. Das kalorimetrische System wird über eine elektrische Heizung kalibriert. Eine genaue Beschreibung der für die kinetische Auswertung notwendigen Reaktorcharakterisierung ist in Kapitel 4 aufgeführt. Die Durchmischung der Reaktionsmasse erfolgt mit einem Magnetrührkern. Ein Foto und eine schematische Zeichnung des Kalorimeters sind in Abbildung 3.1 gezeigt.

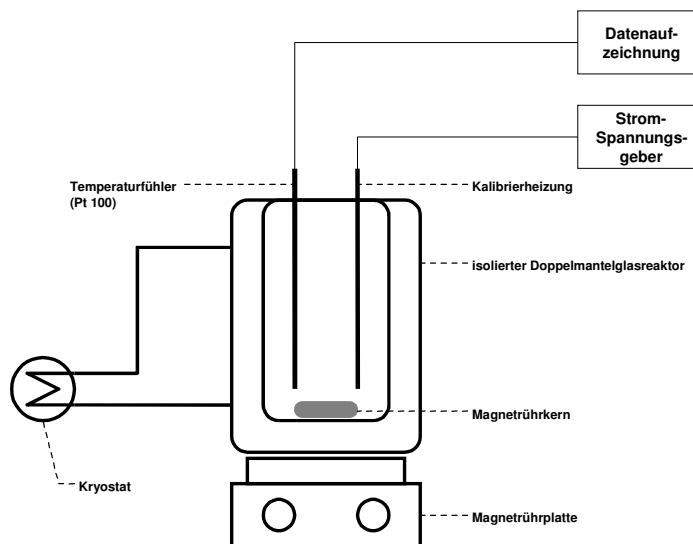


Abbildung 3.1: Das isoperibole Kalorimeter DMG besteht aus einem Doppelmantelgefäß, das bei Tieftaktversuchen zusätzlich von außen isoliert wird. Ausgestattet ist das Kalorimeter mit einem Pt-100-Temperaturfühler und einer Kalibrierheizung. Die Temperierung erfolgt mit einem Kryostaten und die Messwerte werden EDV-gestützt aufgezeichnet.

Der aus den isoperibolen Messungen erhaltene Temperaturverlauf wird durch grafische Integration in Bezug auf die relative Nulllinie der Messkurve ausgewertet. Ein Beispiel für eine solche Auswertung ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

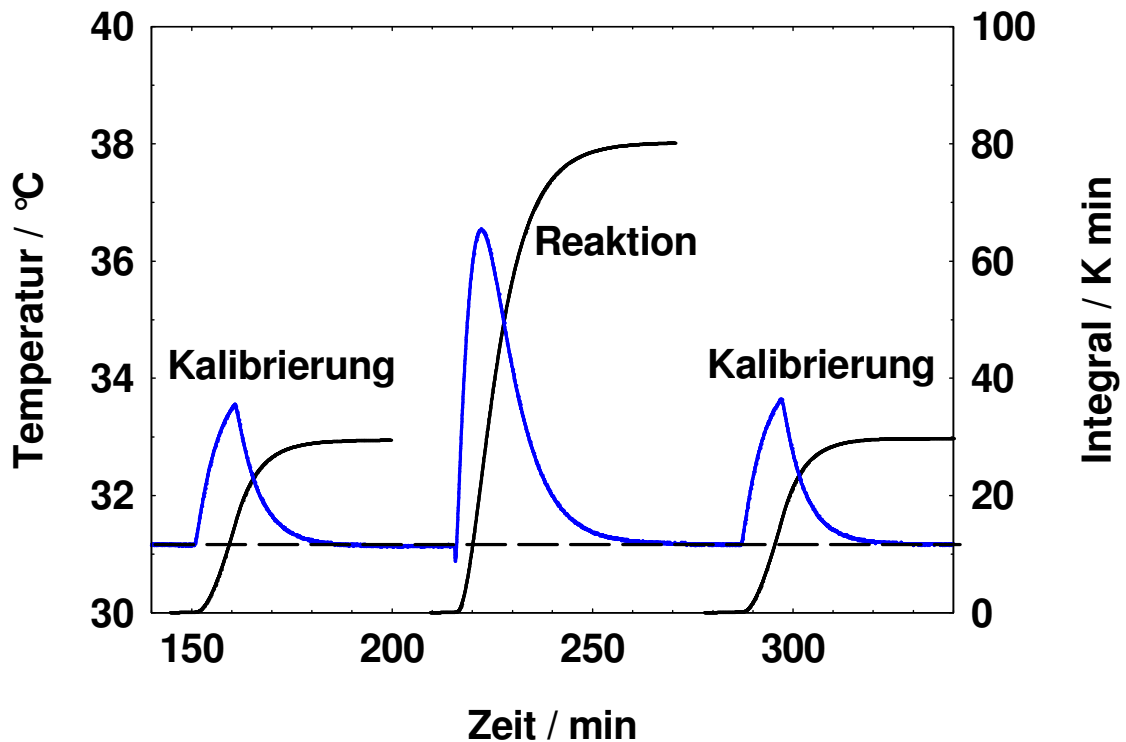


Abbildung 3.2: Auswertung einer Messung, die im isoperibolen Kalorimeter (DMG) durchgeführt wurde. Die Reaktorinnentemperatur ist blau, die relative Nulllinie ist gestrichelt und die Integrale der Messkurve sind schwarz dargestellt.

Um der Fläche unterhalb des Reaktionspeaks eine Energie zuordnen zu können, muss mindestens eine Kalibrierung durchgeführt werden. Hierbei wird über eine bestimmte Zeitdauer mit Hilfe einer Kalibrierheizung ein bekannter Energiebetrag in das System eingetragen. Um auch volumenabhängige Effekte zu erfassen, wird vor und nach der Dosierung eine Kalibrierung des Systems durchgeführt. Die von der Kalibrierheizung erzeugte Wärme Q_{Kal} lässt sich aus der Spannung U , der Stromstärke I und der Zeitdauer t berechnen:

$$Q_{Kal} = U \cdot I \cdot t \quad (3.1)$$

Unter Einbeziehung der den Kalibrierungen zugehörigen Flächen kann ein für die weitere Auswertung benötigter Kalibrierfaktor K bestimmt werden:

$$K = \frac{Q_{Kal}}{\int_{t_0}^{t_1} \Delta T_R dt} \quad (3.2)$$

Mit Hilfe des Kalibrierfaktors K ist es möglich, aus der Fläche unterhalb des Reaktionspeaks eine Energie Q_R zu bestimmen:

$$Q_R = K \cdot \int_{t_0}^{t_1} \Delta T_R dt \quad (3.3)$$

Erfolgt die Dosierung eines Edukts mit einer von der Reaktionstemperatur abweichenden Temperatur, muss zusätzlich noch die Mischungswärme Q_{dos} beachtet werden:

$$Q_{dos} = (T_R - T_{dos}) \cdot c_{P,dos} \quad (3.4)$$

Bezogen auf die Stoffmenge n der Unterschuskomponente bzw. die Reaktionsmasse m_{RG} , können aus der durch eine chemische Reaktion freigesetzten Wärme Q_R die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ bzw. die massenbezogene Reaktionsenthalpie $\Delta_R h$ bestimmt werden:

$$\Delta_R H = \frac{Q_R}{n} \quad (3.5)$$

$$\Delta_R h = \frac{Q_R}{m_{RG}} \quad (3.6)$$

Aus der spezifischen Reaktionsenthalpie kann, unter Berücksichtigung der Wärmekapazität des Reaktionsgemisches, die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} berechnet werden:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta_R h}{c_{p,RG}} \quad (3.7)$$

Zusätzlich zu den beschriebenen kalorischen Größen kann aus der Wärmeproduktionsrate Q_R die Kinetik der Reaktion bestimmt werden. Die Grundlagen hierfür wurden schon in Kapitel 2.1 beschrieben. Das genaue Vorgehen bei der kinetischen Auswertung wird in Kapitel 3.2 erläutert.

3.1.2 Calo 2310

Das Kalorimeter Calo 2310 (s. Abbildung 3.2) der Firma SYSTAG²⁵ ist als Tieftemperaturkalorimeter ausgelegt. Kernstück des Kalorimeters (s. Abbildung 3.3) ist ein konischer Glasreaktor mit Dreifachmantel: Neben dem Mantel durch den die Temperierflüssigkeit strömt, ist ein Vakuummantel vorhanden, der das Vereisen des Reaktors bei niedrigen Temperaturen verhindert.

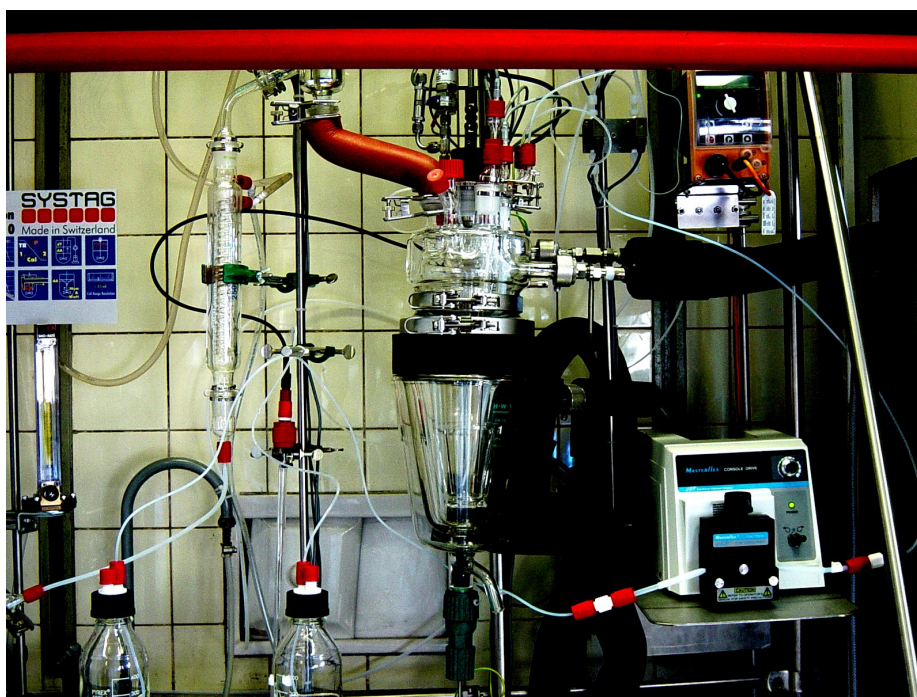


Abbildung 3.2: Tieftemperaturkalorimeter Calo 2310 der Firma Systag.

Der Reaktor ist mit einem Korbrührer aus Glas, einem Pt-100-Temperaturfühler zur Messung der Reaktorinnentemperatur T_R und einer Kalibrierheizung mit 20 W Leistung ausgestattet. Die Dosierung kann entweder manuell über eine Öffnung im Reaktordeckel oder mit Hilfe einer Kolben- bzw. einer Schlauchpumpe erfolgen. Die Temperatur des dosierten Mediums wird in den Dosierspitzen gemessen. Weitere Temperaturmessungen

erfolgen im temperierten Reaktordeckel, im Ein- und Ausgang des Temperiermantels, im Anlagenteil, der für Destillationen genutzt werden kann, am Thermostaten und in der Umgebung des Reaktors. Um eine Druckregelung durchzuführen werden der Reaktorinnendruck sowie der Umgebungsdruck gemessen. Die Druckregelung erfolgt über drei Ventile: Es kann Vakuum aufgebaut werden, mit Stickstoff ein Überdruck (bis 1,6 bar) erzeugt werden und über ein weiteres Ventil belüftet werden. Außerdem ist eine pH-Sonde vorhanden, die zur Regelung der Protonenkonzentration des Reaktionsgemisches genutzt werden kann.

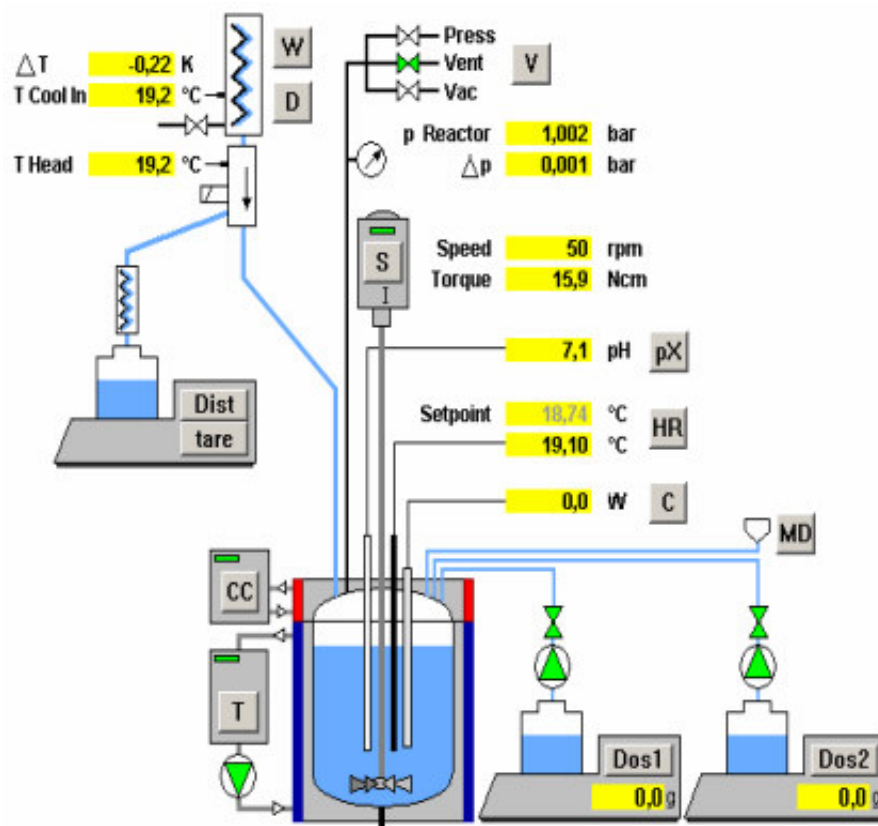


Abbildung 3.3: Skizze des Kalorimeters Calo 2310. Dieses besteht aus einem Dreifachmantelreaktor mit beheiztem Deckel und Korbrührer, zwei Dosiereinheiten (Waagen und Dosierpumpen), einer Destillationseinheit, Ventilen zum Belüften, zum Evakuieren und zum Druckaufbau. Zusätzlich sind zwei Kryostaten zur Temperierung des Reaktors und des Deckels vorhanden.

Die Temperierung des kalorimetrischen Systems erfolgt durch zwei Kryostaten, die eine Reaktortemperatur von -80 bis 150 °C ermöglichen. Weiterhin ist der Reaktordeckel temperiert und wird 10 K über der Reaktorinnentemperatur gehalten, um Kondensationseffekte zu vermeiden.

Das Kalorimeter kann in verschiedenen Betriebsweisen arbeiten: Es sind Messungen im isothermen und im isoperibolen Modus möglich sowie Messungen in der Temperatur-

rampe. Außerdem kann die Destillationseinheit bilanziert werden, wodurch Messungen bei Siedetemperatur und die kalorimetrische Auswertung Destillationen möglich sind.

Die Messungen können sowohl nach dem Wärmefluss- als auch nach dem Wärmebilanzprinzip ausgewertet werden. Bei der Auswertung des Wärmeflusses wird die Wärmeproduktionsrate \dot{q}_{HF} aus der Temperaturdifferenz zwischen Reaktorinnen-temperatur T_R und Manteltemperatur T_M und den Größen, die das Wärmeaustausch-verhalten ($k_w \cdot A$) des Reaktors beschreiben berechnet:

$$\dot{q}_{HF} = (T_R - T_M) \cdot k_w \cdot A \quad (3.8)$$

Nachteile der Wärmefluss-Kalorimetrie liegen in der Niveauänderung bei Dosierungen und der sich dabei verändernden Wärmeaustauschfläche A sowie in möglichen Viskositäts-änderungen, die den Wärmeübergangskoeffizienten k_w beeinflussen. Diese beiden Größen hängen zudem auch von der Rührerdrehzahl ab. Um bei der Wärmeflussmessung trotz dessen aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, muss eine genaue Kalibrierung des kalorimetrischen Systems vorliegen.

Umgehen kann man diese Problematik auch durch die Ausführung von Messung nach dem Wärmebilanzprinzip. Hierbei wird zur Bilanzierung die Temperaturdifferenz zwischen Manteleingang $T_{M, \text{ein}}$ und -ausgang $T_{M, \text{aus}}$ herangezogen. Daneben müssen die Wärmekapazität des Temperiermediums $c_{p,M}$, dessen Dichte ρ_M und die Fliessgeschwindigkeit F des Temperiermediums bekannt sein:

$$\dot{q}_{HB} = (T_{M, \text{aus}} - T_{M, \text{ein}}) \cdot c_{p,M} \cdot \rho_M \cdot F \quad (3.9)$$

Die Vorteile dieser Messmethode liegen in einer hohen Genauigkeit der Messung, wobei die größere Empfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen zu beachten ist. Nachteilig ist, dass diese Messmethode nicht bei tiefen Temperaturen anwendbar ist, da die Viskosität des Temperiermediums mit sinkender Temperatur zunimmt.

Die Messungen werden mit dem mitgelieferten Programm SysGraph²⁶ ausgewertet. Die Modellbildung des Programms beruht auf den in Kapitel 2.2 aufgeführten thermodynamischen Gleichungen. Die für die Auswertung benötigten Stoffdaten werden schon während der Versuchsplanung eingegeben und sind in der erzeugten Messdatei vorhanden. Es müssen nur die Auswertungsbereiche angegeben werden: der gesamte Auswertebereich, der Zeitraum der Reaktion, die Bereiche der Kalibrierung und ein Korrekturbereich müssen

definiert werden. Der Korrekturbereich, der in einer reaktionsfreien Temperaturrampe liegen muss, dient zur exakten Wasserwertbestimmung und der damit verbesserten Genauigkeit der Ergebnisse. Ein Beispiel für die Definition der Auswertebereiche ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

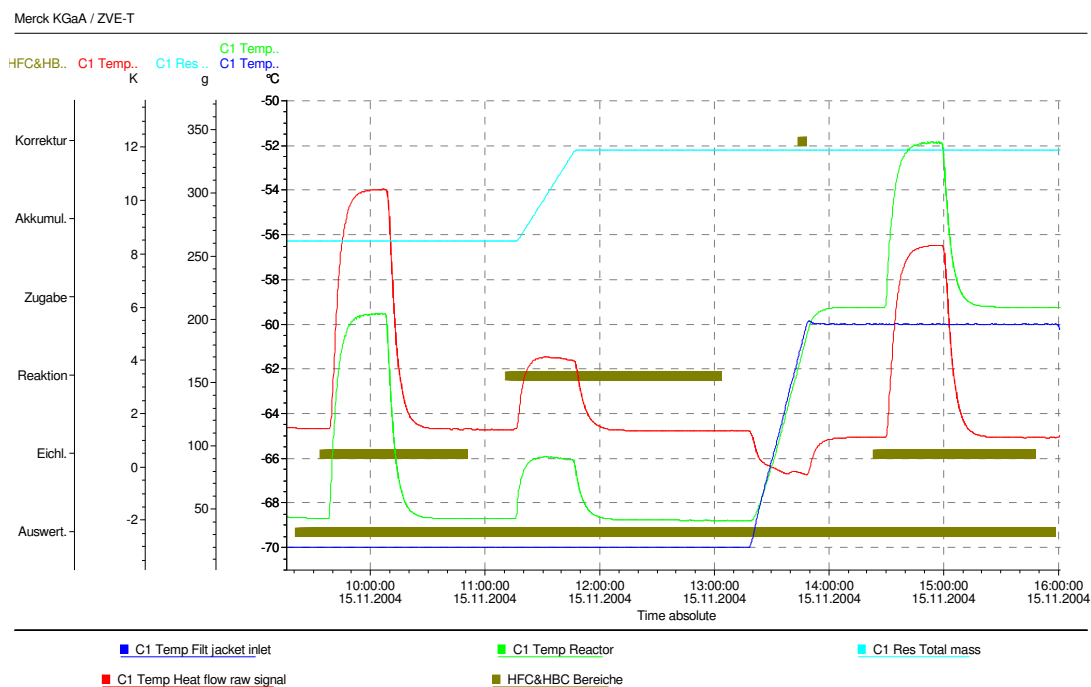
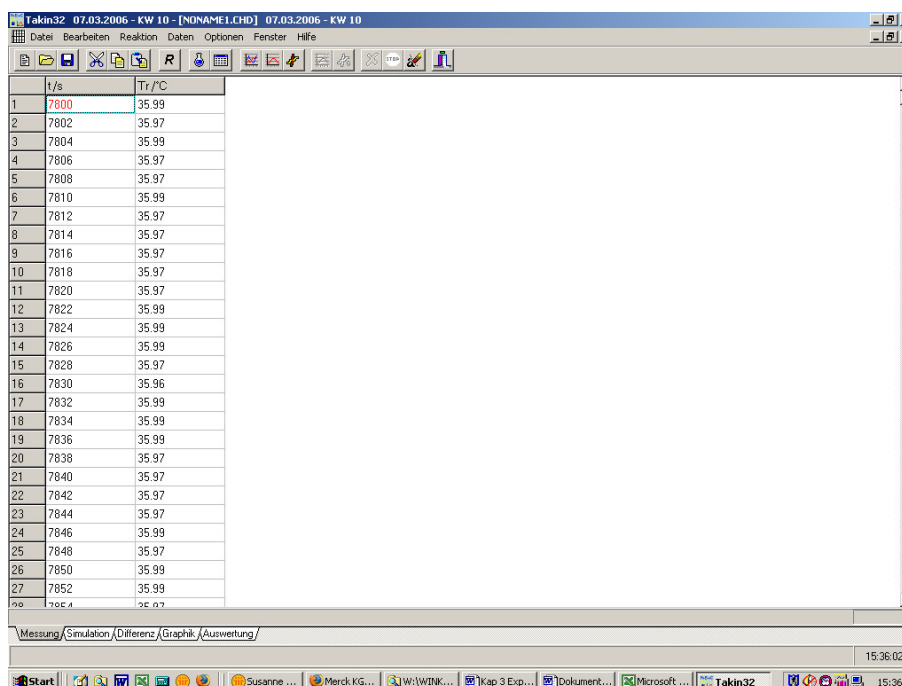


Abbildung:3.4: Definition der Auswertebereiche (olivgrüne Balken) im Programm SysGraph. Die weiteren Kurven sind: die Manteltemperatur (dunkelblau), die Reaktortemperatur (hellgrün), die Reaktionsmasse (hellblau) und der Wärmefluss (rot).

Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgt wahlweise normiert auf die Reaktionsmasse bzw. die Stoffmenge des Edukts im Unterschuss oder in absoluten Energiewerten. Auch bei diesen Messungen ist es möglich, aus der Wärmeproduktionsrate die Kinetik der untersuchten Reaktion zu bestimmen.

3.2 Thermokinetische Auswertung

Die kinetische Auswertung der Reaktions- und Zersetzungsreaktionen wurde mit dem Programm TA-kin¹⁶ durchgeführt. Der während den kalorimetrischen Experimenten aufgezeichnete Temperaturverlauf wird in die Tabelle „Messungen“ des Programms eingeladen (Abbildung 3.5).



The screenshot shows the TAkin32 software window. The title bar reads 'Takin32 07.03.2006 - KW 10 - [NONAME1.CHD] 07.03.2006 - KW 10'. The menu bar includes 'Datei', 'Bearbeiten', 'Reaktion', 'Daten', 'Optionen', 'Fenster', and 'Hilfe'. The toolbar contains various icons for file operations and data handling. The main window displays a table with two columns: 't/s' and 'Tr/°C'. The table contains 27 rows of data, with the first row highlighted in red. The data shows a constant temperature of 35.99 °C for the first 12 rows, followed by a slight decrease to 35.97 °C for the remaining 15 rows. The time values increase from 7800 to 7852 seconds. At the bottom of the window, there is a status bar with the text 'Messung/Simulation/Differenz/Graphik/Auswertung/' and a clock showing '15:36:02'. The taskbar at the bottom shows several open applications, including 'Start', 'Internet Explorer', 'Word', 'Excel', 'Outlook', 'Susanne ...', 'Merck KG...', 'W:\WINK...', 'Kap 3 Exp...', 'Dokument...', 'Microsoft ...', and 'Takin32'.

t/s	Tr/°C
7800	35.99
7802	35.97
7804	35.99
7806	35.97
7808	35.97
7810	35.99
7812	35.97
7814	35.97
7816	35.97
7818	35.97
7820	35.97
7822	35.99
7824	35.99
7826	35.99
7828	35.97
7830	35.96
7832	35.99
7834	35.99
7836	35.99
7838	35.97
7840	35.97
7842	35.97
7844	35.97
7846	35.99
7848	35.97
7850	35.99
7852	35.99

Abbildung 3.5: Tabelle „Messungen“ mit den Werten des im kalorimetrischen Experiment gemessenen Temperaturverlaufs.

Mit der Option „Reaktionssystem bearbeiten“ wird die vermessene Reaktion in der Eingabemaske (s. Abbildung 3.6) definiert. Hierzu wird eine Reaktionsgleichung aufgestellt, aus der das kinetische Zeitgesetz formal bestimmt wird, indem alle Teilordnungen als erster Ordnung angenommen werden. Es besteht aber auch die Möglichkeit die Reaktionsordnung individuell zu ändern. Außerdem werden in diesem Fenster die Startwerte für die Arrheniusparameter angegeben, welche für die kinetische Anpassung notwendig sind. Anschließend wird die gemessene Reaktionsenthalpie eingetragen.

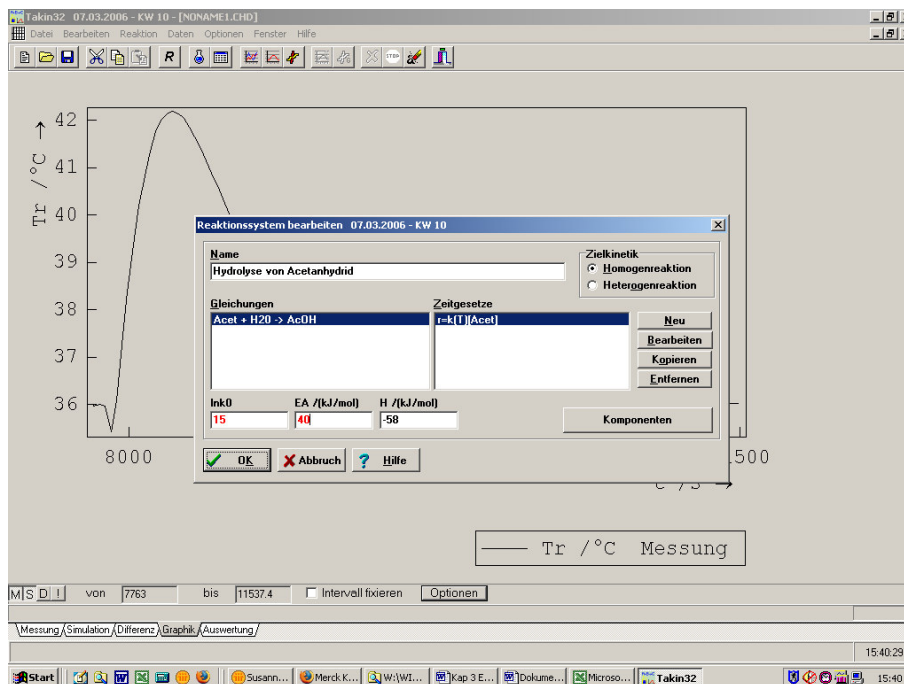


Abbildung 3.6: Eingabemaske, in der das Reaktionssystem definiert wird.

Die experimentellen Bedingungen werden in einem Untermenü (s. Abbildung 3.7) vorgegeben. Grundlegende Modelleigenschaften werden durch die Spezifizierung des Reaktors bestimmt und bei der Betriebsweise ist das Wärmetauschverhalten des Reaktors auszuwählen. Im isoperibol Fall beeinflussen sowohl Wärmestau als auch Wärmeaustausch sowie definierte Umgebungstemperaturprofile den Reaktionsablauf. Im Falle einer Homogenreaktion ist die Angabe einer Komponentenzugabe möglich, wenn die Reaktion nicht in der Batch-Betriebsweise durchgeführt wurde.

Das Anfangsvolumen des Reaktors und die Sensorzeitkonstante sind weitere charakteristische Reaktoreigenschaften. Die Zeitkonstante des Temperatursensors wird lediglich für Betriebsweisen angegeben, bei denen die Reaktortemperatur als reaktionskinetisch beeinflusste Variable auftritt (adiabatisch und isoperibol).

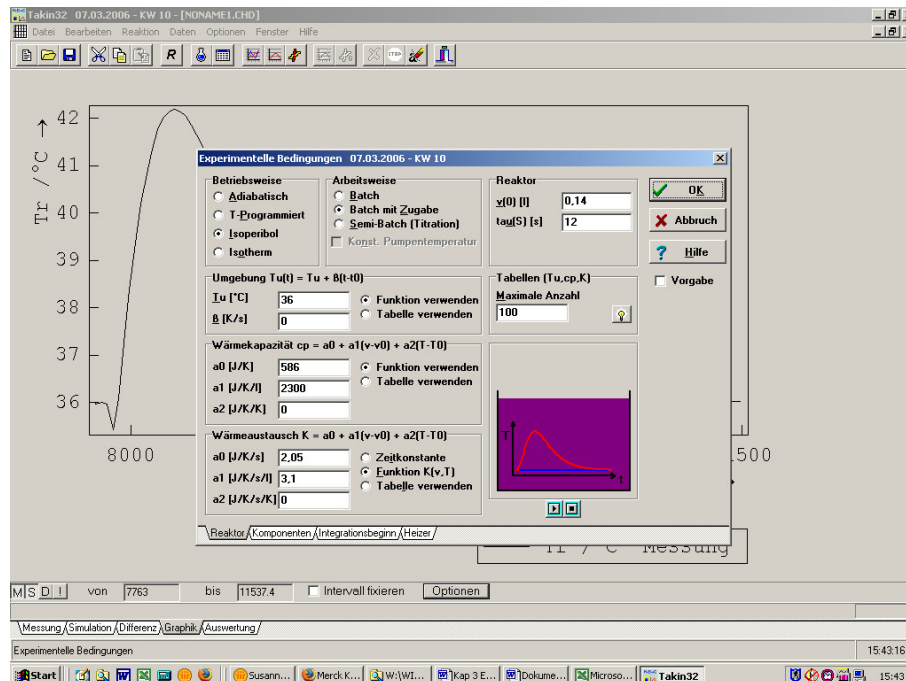


Abbildung 3.7: Das Untermenü „Reaktor“ im Fenster „Experimentelle Bedingungen“ dient zur Angabe grundlegender Modelleigenschaften.

Die eine Wärmeakkumulation verursachende Wärmekapazität des Reaktors und dessen Inhalts muss für adiabatische sowie isoperibole Experimente bekannt sein. Deren zeitlicher Verlauf wird durch eine lineare Funktion in Abhängigkeit vom Volumen und der Temperatur angegeben. Lediglich eine isoperibole Betriebsweise gestattet die Einbeziehung des Wärmetausches zwischen Reaktor und Umgebung als reaktionsbeeinflussende Größe. Diese ist durch eine volumen- und temperaturabhängige lineare Funktion zu charakterisieren.

Die experimentspezifischen Eigenschaften der Edukte und Produkte werden in der Komponentenliste (s. Abbildung 3.8) eingegeben. Die Anfangsmassen und -konzentrationen im Reaktor sind miteinander über die Molmasse und das Reaktorvolumen verknüpft, weshalb die Eingabe einer Masse die Berechnung der Konzentration (und umgekehrt) zur Folge hat. Die Konzentration des selektierten Reaktanten und das Zugabeintervall (t_0 , t_1) sowie die Zugabegeschwindigkeit sind für Semi-Batch-Messungen anzugeben.

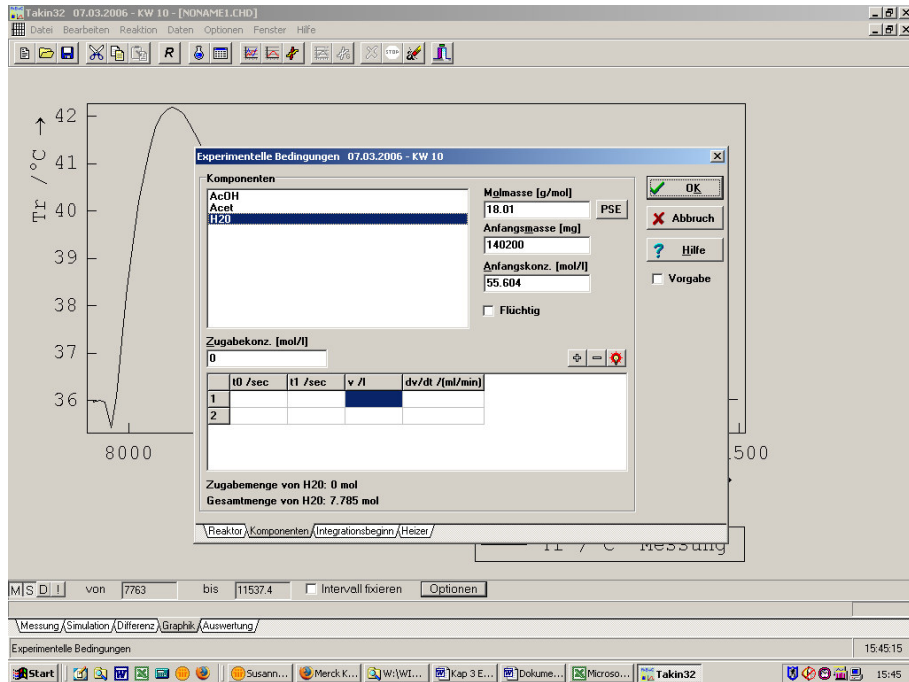


Abbildung 3.8: Fenster zur Eingabe der experimentspezifischen Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Komponenten.

Die numerische Integration eines Modells erfolgt stets als Anfangswertproblem, welches einen bekannten Lösungspunkt, den Integrationsbeginn, benötigt. Dieser wird in das gezeigte Schema Abbildung 3.9 in eingegeben. Der Integrationsbeginn umfasst die unabhängige Variable t und alle abhängigen Variablen, die als Differentialgleichungen im Modell auftreten (Reaktortemperatur T_R , die Sensortemperatur T_S und die Umsatzvariable der Reaktionen x).

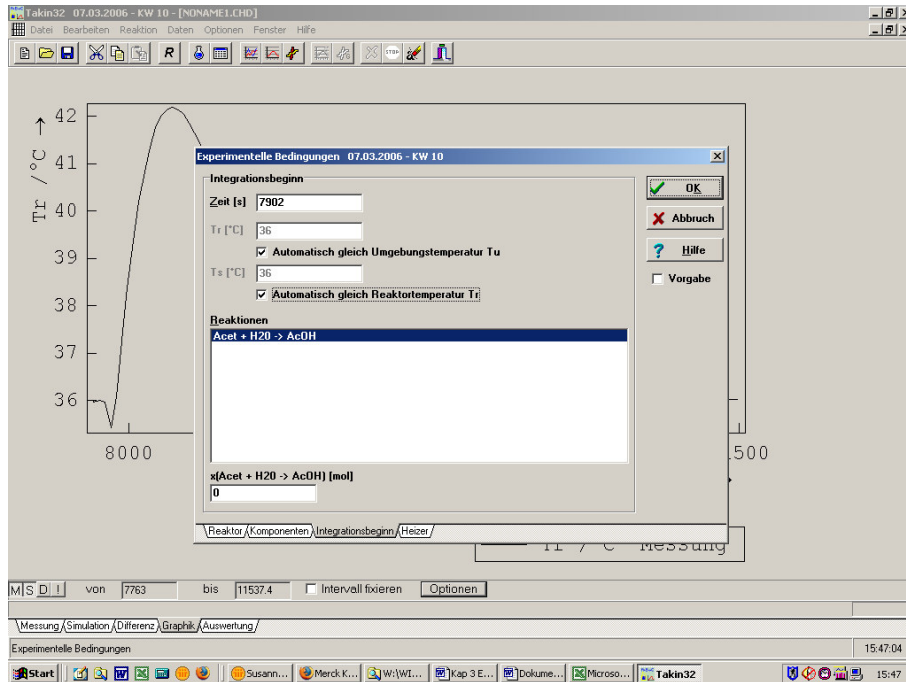


Abbildung 3.9: Eingabemaske zur Definition des Integrationsbeginns.

Auf der Seite „Heizer“ (vgl. Abbildung 3.10) sind beliebig viele zusätzliche Wärmeproduktionsintervalle definierbar. Der in einem Intervall konstante Leistungseintrag kann auch dazu benutzt werden, um Mischungswärmen der Reaktanden und Temperaturdifferenzen zwischen der Reaktortemperatur und der Temperatur der dosierten Komponente zu modellieren.

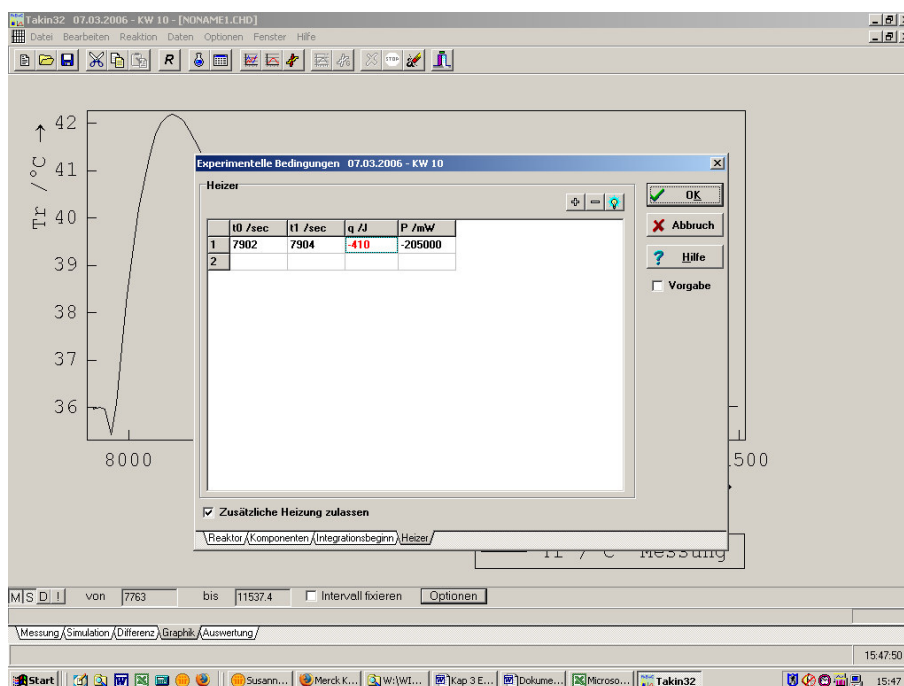


Abbildung 3.10: Auf dieser Seite besteht die Möglichkeit zusätzliche Wärmeproduktionsintervalle zu definieren.

Die Seite „Auswertung“ (s. Abbildung 3.11) unterteilt sich in ein Textfeld und eine Tabelle. Der Text im oberen Teil zeigt den aktuellen Stand der kinetischen Auswertung, während die Tabelle die Ergebnisse der durchgeführten Auswertungen aufnimmt. Wie in Abbildung 3.11 erkennbar ist, werden die Fehlerquadratsumme, der Arrheniusfaktor, die Aktivierungsenergie und die Reaktionsenthalpie tabellarisch aufgeführt.

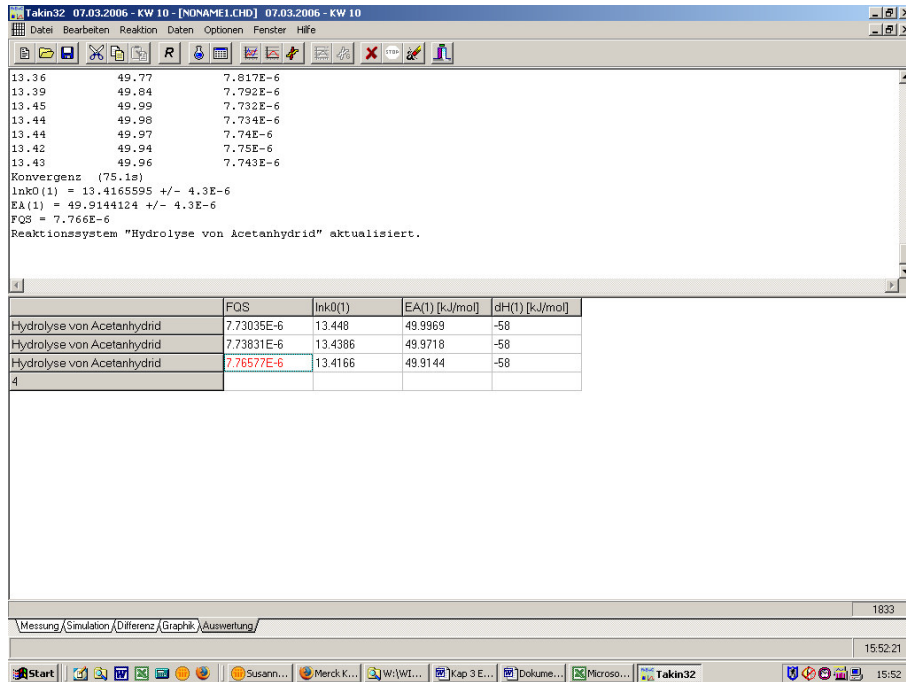


Abbildung 3.11: Untermenü „Auswertung“, in dem die Ergebnisse der kinetischen Auswertung aufgeführt werden.

Die Ergebnisse der Auswertung werden zusätzlich in einem Diagramm (Abbildung 3.12) aufgeführt. Es können der gemessene und der simulierte Temperaturverlauf sowie der Fehler der Messung als Temperaturdifferenz dargestellt werden.

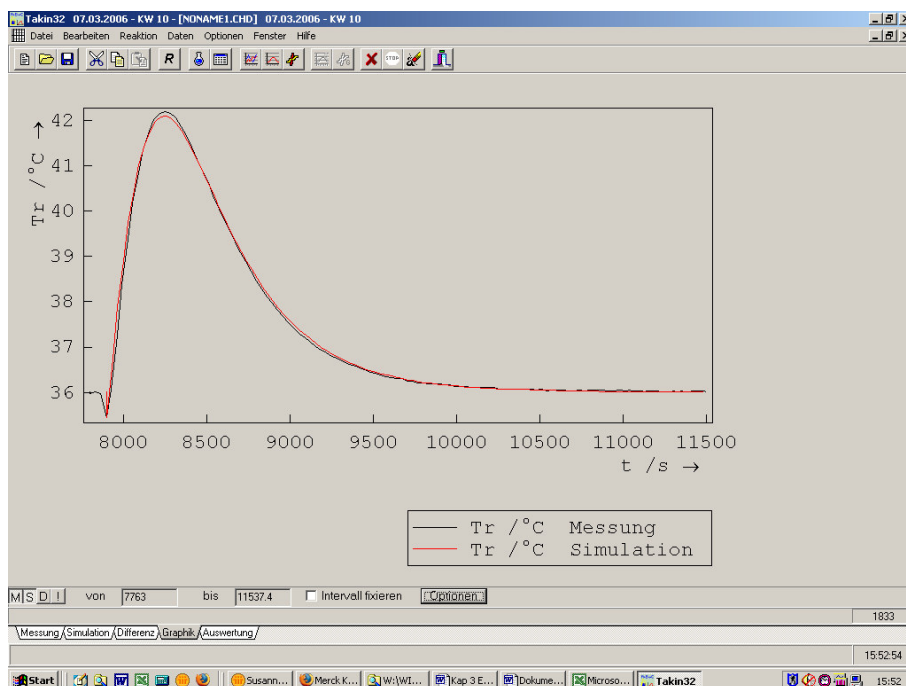


Abbildung 3.12: Graphische Darstellung der Ergebnisse der kinetischen Auswertung. Schwarz: gemessene Temperaturkurve; rot: Simulation des Temperaturverlaufs auf Basis der ausgewerteten kinetischen Daten.

Das Programm TA-kin bietet außerdem die Möglichkeit einer Overall-Auswertung. Hierzu werden mehrere Messkurven wie oben beschrieben eingeladen und die Versuchsparameter eingegeben. Diese Daten werden dann zusammen ausgewertet. Dies führt dazu, dass der Berechnung weniger Freiheitsgrade zur Verfügung stehen, da die Ergebnisse für alle verwendeten Messkurven zutreffen müssen.

Neben der thermokinetischen Auswertung kalorimetrischer Messungen ist auch die Simulation von Reaktionsverläufen aufgrund bekannter kinetischer Daten möglich. Die Eingaben erfolgen in die gleichen, weiter oben erläuterten Fenster. Mit Hilfe dieses Tools ist zum Beispiel möglich Störfallszenarien, wie einen Ausfall der Kühlung, zu simulieren und daraus Grenztemperaturen für die Durchführung eines Verfahrens festzulegen. Die genaue Vorgehensweise wird an Beispielen in Kapitel 5 vorgestellt.

3.3 online FTIR-Spektroskopie

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten FTIR-Spektrometer handelt es sich um das ReactIR 1000 der Firma ASI Applied Systems (Mettler Toledo)²⁷. Wie in Abbildung 3.13 zu erkennen, ist das Gerät mit einem Gelenkarm ausgestattet, wodurch ein flexibler Einbau in verschiedene Reaktoren möglich ist. Der DiComp (diamond composite) Probenkopf ist mit einem Diamanten als ATR-Kristall ausgestattet. Die Lichtleitung innerhalb des röhrenförmigen Gelenkarms erfolgt durch ein Hohlleitersystem von justierbaren Spiegeln. Als Detektor wird ein so genannter MCT-Detektor verwendet, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Messungen können im mittleren infraroten Wellenlängenbereich (650 bis 4000 cm^{-1}) durchgeführt werden.

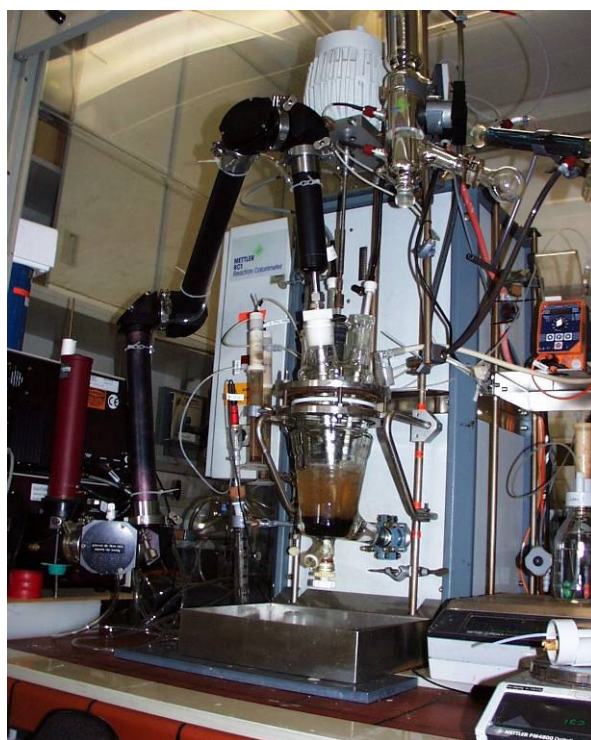


Abbildung 3.13: ReactIR-Sonde der Firma ASI Applied Systems (Mettler Toledo) zur online-Reaktionsverfolgung mittels FTIR-Spektroskopie.

In der gezeigten ReactIR-Sonde (s. Abbildung 3.14) wird der Infrarotstrahl durch den Zinkselenidkristall gebündelt, auf den Diamantsensor übertragen und dort reflektiert. Im Kontakt mit der Probe stehen dabei nur die Sondenhülse, der Diamant und die Goldddichtung. Aufgrund der Eigenabsorption des Diamanten ist eine Messung im Bereich von Wellenzahlen zwischen 1950 und 2200 cm^{-1} nicht möglich.

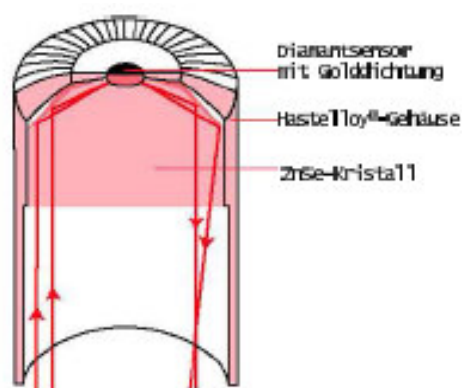


Abbildung 3.14: Aufbau der ReactIR-Sonde in schematischer Darstellung.²⁷

3.3.1 Allgemeines zur Messung und zur Auswertung

Der Reaktionsverlauf der Lithierungen wurde mit der IR-Sonde mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} aufgenommen. Für die Messungen wurde die Sonde in das in Kap. 3.1.1 beschriebene Doppelmantelgefäß eingebaut. Während der Umsetzung und der anschließenden Zersetzungsreaktion wurde alle 30 Sekunden ein IR-Spektrum mit 32 Scans aufgenommen, woraus sich ein dreidimensionaler Reaktionsplot ergibt (vgl. Abbildung 3.15).

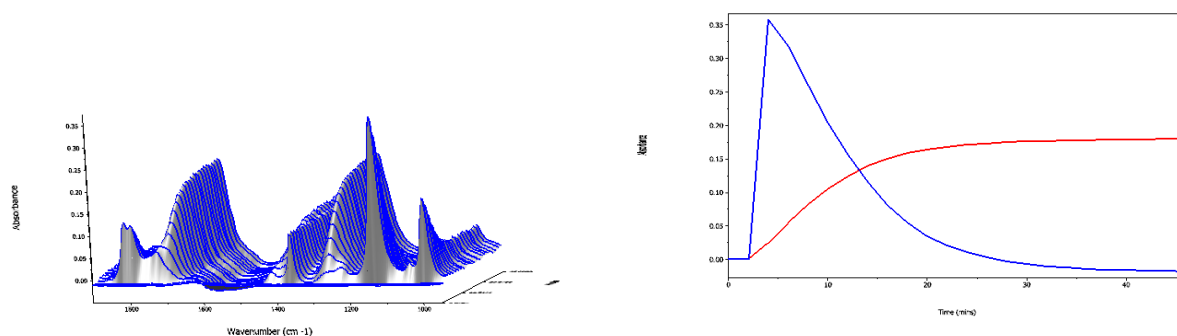


Abbildung 3.15: Links: 3D-IR-Reaktionsplot einer Reaktion, die mit der IR-Sonde verfolgt wurde. In der dreidimensionalen Graphik sind die Absorption, die Wellenzahl und die Zeit aufgetragen. Rechts: Aus den einzelnen Banden können Reaktionsprofile berechnet werden. Die blaue Kurve entspricht dem Peak bei 1139 cm^{-1} (Edukt) und die rote Kurve dem Peak bei 1274 cm^{-1} (Produkt).

Die dreidimensionalen Graphiken werden ausgewertet, indem die Peakhöhenveränderungen bezogen auf einen Basislinienpunkt für ausgewählte Absorptionsmaxima berechnet werden. Durch den Vergleich der Wellenzahlen der Peakmaxima mit Spektren der Einzelkomponenten bzw. Literaturwerten können den Banden Reaktanten zugeordnet werden. Aus den erhaltenen zeitlichen Komponentenprofilen $E(t)$ werden unter Anwendung von Gleichung 3.10 halb-quantitative Konzentrationsverläufe berechnet:

$$X_{IR} = 1 - \frac{E(t) - E(t_{ende})}{E(t_0) - E(t_{ende})} \quad (3.10)$$

3.3.2 Kinetische Auswertung von FTIR-Untersuchungen

Mit Hilfe der durch die FTIR-Untersuchungen erhaltenen Umsatzverläufe ist es möglich einen zeitlichen Konzentrationsverlauf der Edukte und der Produkte zu berechnen. Der Konzentrationsverlauf der Edukte kann aus dem Umsatz X und der Anfangskonzentration der Komponente A $C_{A,0}$ berechnet werden:

$$C_A(t) = (1 - X(t)) \cdot C_{A,0} \quad (3.11)$$

Die mathematisch einfachste Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktionskinetik besteht in der Linearisierung von Konzentrationsverläufen unter Verwendung der so genannten Integrationsmethode. Dazu werden die experimentell bestimmten Konzentrations-Zeit-Wertepaare in die verschiedenen integrierten und linearisierten Zeitgesetze eingesetzt. Das passende Zeitgesetz liefert in der grafischen Auswertung eine Gerade^{28,29}.

3.4 GC-MS-Messungen

Die GC/MS-Messungen wurden mit dem Gasgromatographen Varian star 3400 cx durchgeführt, der mit dem Massenspektrometer Varian saturn 2000 gekoppelt ist. Als Säule wurde eine beschichtete Silica-Säule verwendet und als Trägergas Helium (1 ml min^{-1}). Das verwendete MS-System arbeitet nach dem Prinzip des Ioneneinfangdetektors.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kalorimetercharakterisierung

Um die aus kalorimetrischen Messungen gewonnenen Daten thermokinetisch auswerten zu können, müssen die verwendeten Kalorimeter charakterisiert werden. Es müssen sowohl das Wärmeübergangs- als auch das Ansprechverhalten des kalorimetrischen Systems bekannt sein. Bei isoperibolen Messungen setzt sich das gemessene Wärmesignal aus der von der Reaktion produzierten Wärme und der Wärmeabfuhr über den Mantel zusammen. Zusätzlich erfolgt noch eine zeitliche Verzögerung des Messsignals, die mit Hilfe der Sensorzeitkonstante beschrieben werden kann.

Bei der Bestimmung kinetischer Parameter aus kalorimetrischen Messungen wird der zeitliche Verlauf des Messsignals ausgewertet. Hierbei ist es notwendig die Temperatur- sowie die Volumenabhängigkeit des Wärmeübergangs und der thermischen Eigenschaften des Reaktors zu kennen. Die Bestimmung dieser Größen und die Ergebnisse für die beiden Kalorimeter werden im Folgenden beschrieben.

Für die Auswertung thermodynamischer Größen ist ihre genaue Kenntnis nicht notwendig. Sie können einfach über eine Kalibrierung aus dem integralen Messsignal errechnet werden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben wurde.

4.1.1 DMG

Bestimmung des Wärmeübergangs

Der Wärmeübergang wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Füllstand bestimmt. Hierzu wurden 200 g THF im Reaktor vorgelegt und auf -75 °C gekühlt. Darauf folgend wurden im Abstand von 10 K Kalibrierungen durchgeführt. Dies wurde bis zu einer Temperatur von 20 °C vorgenommen, um den Temperaturbereich abzudecken indem die Reaktion und die Zersetzung der Phenyllithiumverbindungen untersucht werden sollten. Ein Beispiel für die Auswertung einer solchen Kalibrierung ist in Abb. 4.1 gezeigt.

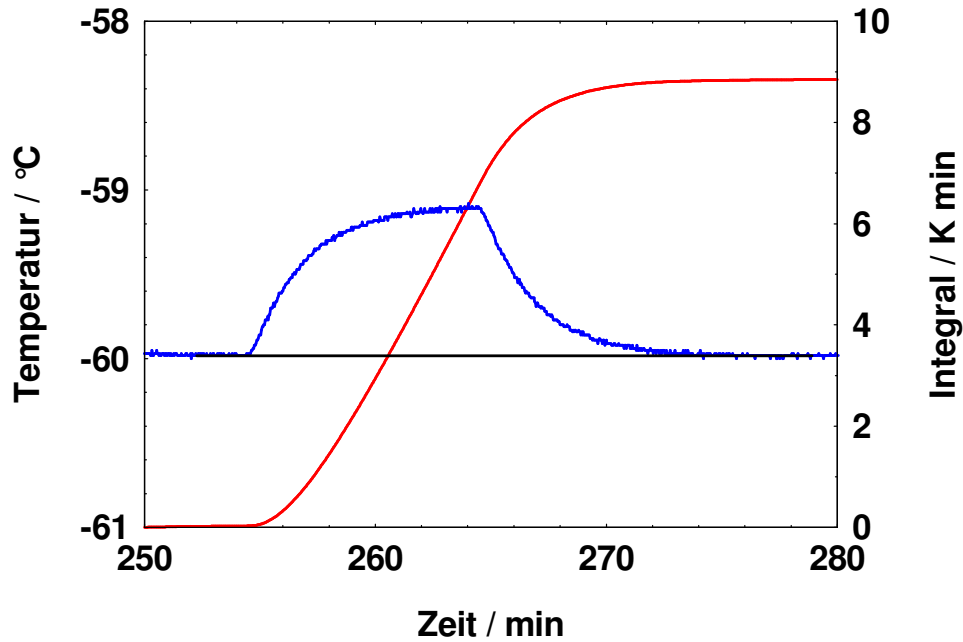


Abb. 4.1: Beispiel für die grafische Auswertung einer Kalibrierung zur Bestimmung des Wärmeübergangs. Blau dargestellt ist die Messkurve (Reaktorinnentemperatur), schwarz die Basislinie für die Integration und rot das resultierende Integral.

Aus dem Energieeintrag durch die Kalibrierheizung resultiert der in Abb. 4.1 (blaue Kurve) gezeigte Temperaturverlauf. Dieser wird in Bezug auf eine relative Basislinie (schwarze Kurve) grafisch integriert (rote Kurve). Die erhaltene Fläche wird ins Verhältnis zu der eingetragenen Kalibrierwärme ($P_{el} \cdot t$) gesetzt, woraus man das Produkt aus dem Wärmedurchgangskoeffizienten k_w und der Wärmeaustauschfläche A erhält:

$$k_w \cdot A = \frac{P_{el} \cdot t}{\int \Delta T_R dt}. \quad (4.1)$$

Aus der Füllhöhe des Reaktors h und dessen Radius r kann die Wärmeaustauschfläche A des Reaktors berechnet werden:

$$A = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h + \pi \cdot r^2. \quad (4.2)$$

Für den hier untersuchten Füllstand (90 %) beträgt die Wärmeaustauschfläche $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$. Bei den verwendeten Rührergeschwindigkeiten wurde keine Trombenbildung beobachtet, weshalb dieser Effekt bei der Berechnung der Wärmeaustauschfläche nicht berücksichtigt wurde. Mit Hilfe von Gleichung 4.1 und 4.2 ist es nun möglich den Wärmedurchgangskoeffizienten zu berechnen. Die Ergebnisse des Wärmeübergangs-

verhaltens des DMG für die verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Abhängigkeit des Wärmeübergangs des Doppelmantelglasreaktors (DMG) in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Reaktor wurden 200 g THF vorgelegt und die Wärmeaustauschfläche A beträgt $1,65 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$. Die Leistung der Kalibrierheizung beträgt 2,18 W und die Kalibrierdauer t 10 min.

$T_R / ^\circ\text{C}$	$\int \Delta T_R dt / \text{K min}$	$k_w \cdot A / \text{W K}^{-1}$	$k_w / \text{W K}^{-1} \text{ m}^{-2}$
-76	9,88	2,22	134
-70	9,45	2,32	140
-60	8,71	2,51	152
-50	8,23	2,65	161
-40	8,07	2,70	164
-29	7,99	2,73	166
-19	7,77	2,81	170
-9	7,39	2,96	179
2	6,88	3,18	193
12	6,61	3,31	201
22	6,24	3,49	212

In Abb. 4.2 ist der Wärmedurchgangskoeffizient gegen die Temperatur aufgetragen, wobei eine lineare Abhängigkeit zu erkennen ist. Durch diesen Zusammenhang besteht die Möglichkeit, dass nur auf zwei Temperaturniveaus Kalibrierungen durchgeführt werden und die anderen Werte durch Extrapolation bestimmt werden können.

Die Temperaturabhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten kann mit Hilfe der Reynolds-Zahl erklärt werden. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Viskosität des Temperiermediums zu. Somit wird die Reynolds-Zahl nach Gleichung 4.3 kleiner und der turbulente Anteil der Strömung nimmt ab, wodurch der Wärmeaustausch schlechter wird:

$$\text{Re} = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad (4.3)$$

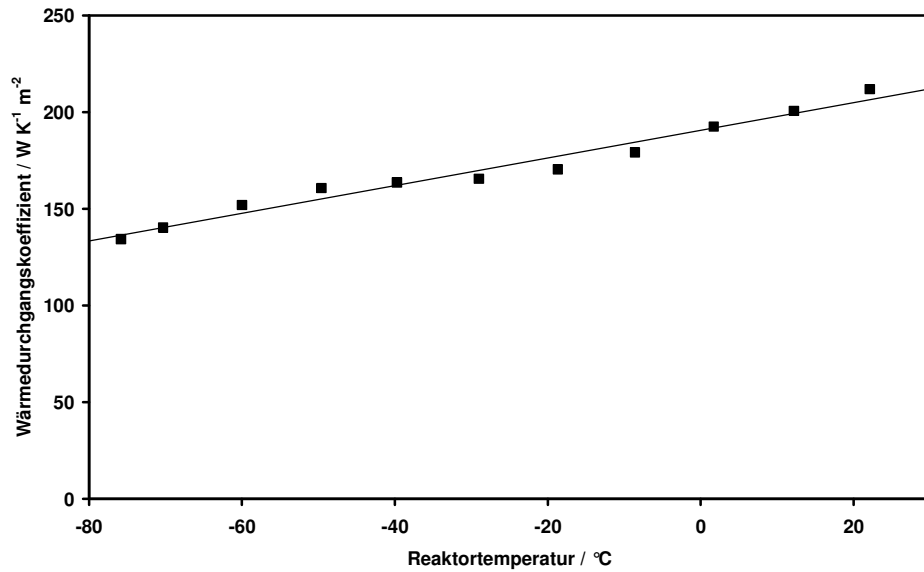


Abb. 4.2: Auftragung des Wärmedurchgangskoeffizienten des Doppelmantelgefäßes (DMG) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zusätzlich wurde das Wärmeaustauschverhalten ($k_w \cdot A$) des Doppelmantelgefäßes in Abhängigkeit vom Füllstand bestimmt und ist für eine Temperatur von -70 °C in Abb. 4.3 gezeigt.

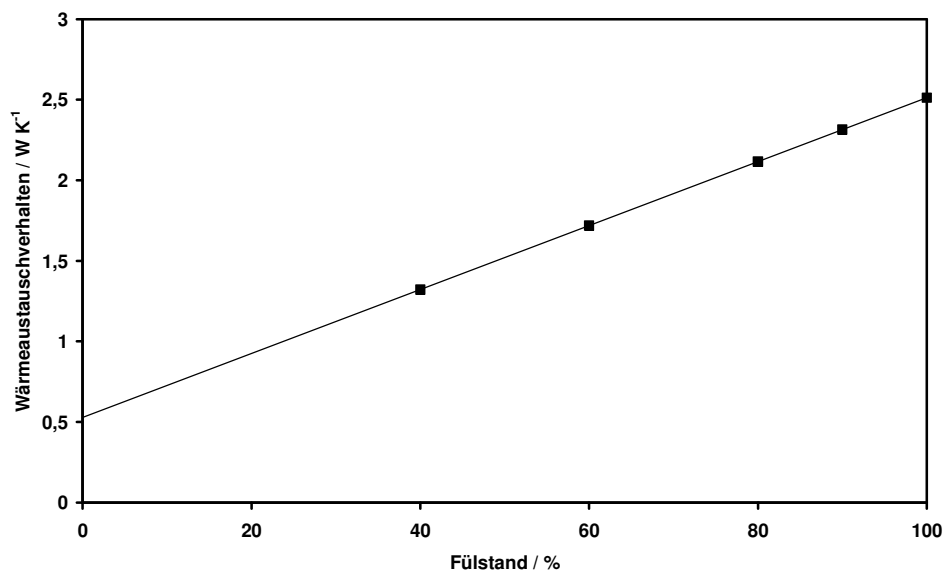


Abb. 4.3: Abhängigkeit des Wärmedurchgangsverhaltens vom Füllstand bei -70 °C.

Bestimmung der Reaktorzeitkonstante und -wärmekapazität

Die Reaktorzeitkonstante τ_R beschreibt die thermischen Eigenschaften des kalorimetrischen Systems. Bestimmt werden kann diese anhand des Abkühlverhaltens nach Beendigung des Wärmeeintrags durch die Kalibrierung. Die Konstante kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\Delta T = \Delta T_0 \cdot e^{-\frac{\Delta t}{\tau_R}}. \quad (4.4)$$

Die Evaluierung dieser Größe wurde in einem Temperaturbereich von -75 bis 22 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Reaktorzeitkonstante und –wärmekapazität des DMG in Abhängigkeit von der Temperatur.

Manteltemperatur / °C	Reaktorzeitkonstante / s	Reaktorwärmekapazität / J K ⁻¹
-75	155	301
-70	152	308
-60	145	329
-50	142	342
-40	139	346
-30	135	354
-19	128	366
-9	127	378
2	123	387
12	119	401
22	116	420

Die Abhängigkeit der Reaktorzeitkonstante von der Temperatur ist in Abb. 4.4 grafisch dargestellt.

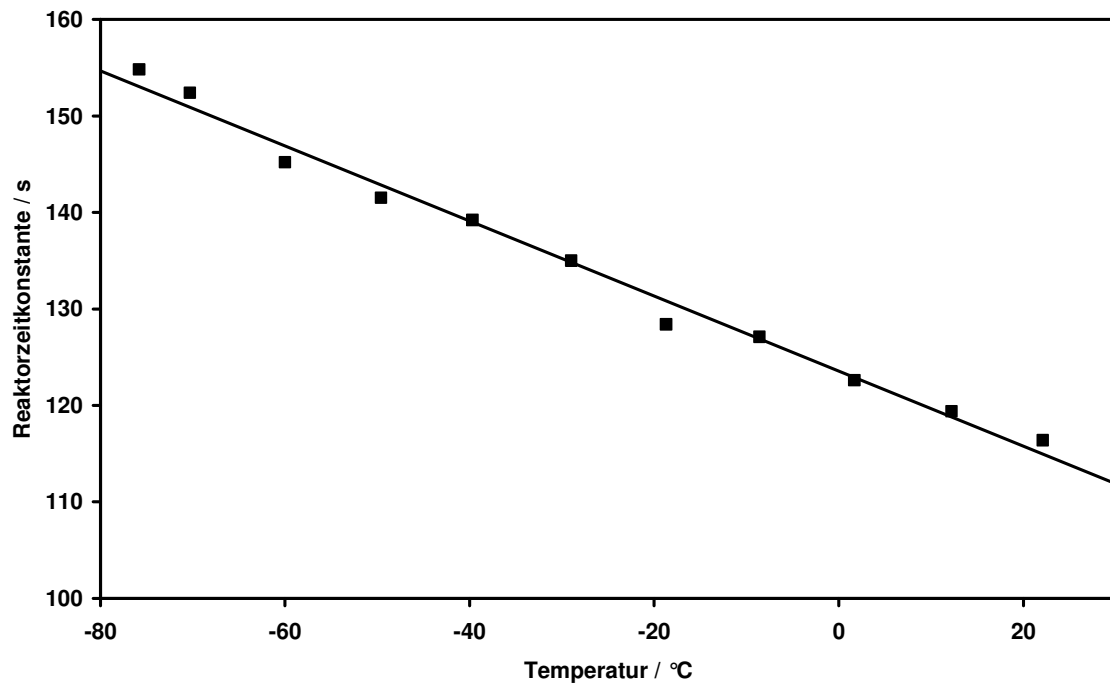


Abb. 4.4: Grafische Darstellung der Reaktorzeitkonstante als Funktion der Temperatur.

Wenn das Wärmeaustauschverhalten des Reaktors ($k_w \cdot A$) und dessen Zeitkonstante τ_R bekannt sind, kann daraus die Reaktorwärmekapazität c_R nach Gleichung 4.5 berechnet werden:

$$c_R = \tau_R \cdot k_w \cdot A. \quad (4.5)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst und Abb. 4.5 dargestellt.

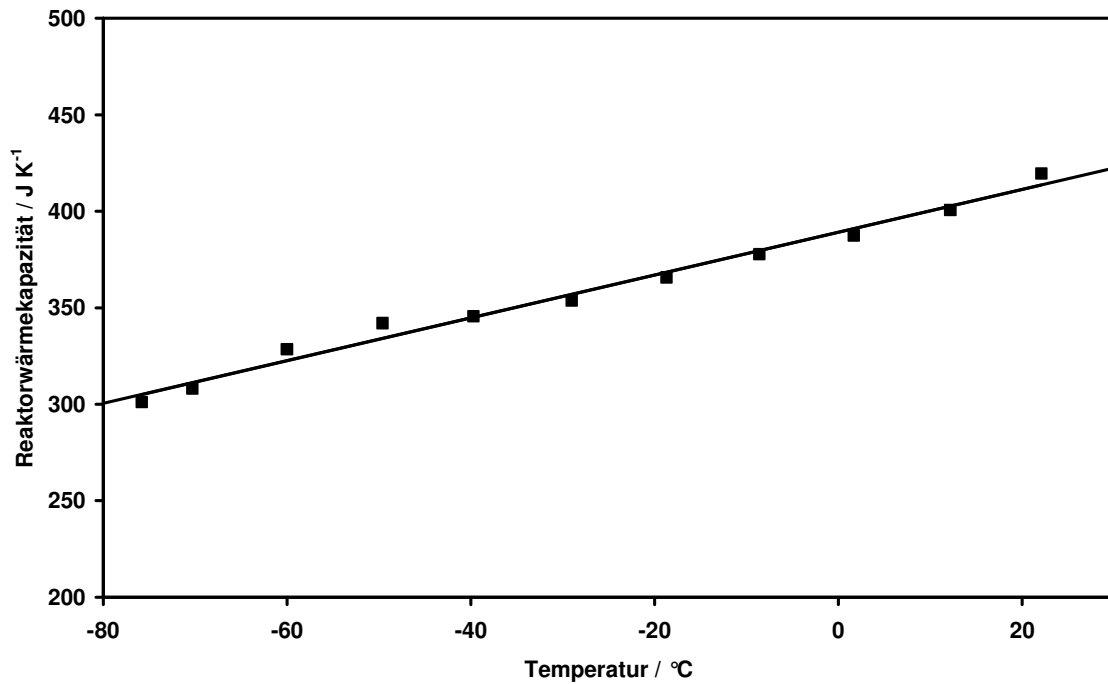


Abb. 4.5: Temperaturabhängigkeit der Reaktorwärmekapazität des DMG.

Bestimmung der Sensorzeitkonstante

Der Temperatursensor unterliegt einer thermischen Trägheit (Zeitverzögerung erster Ordnung). Die dieses Verhalten beschreibende Sensorzeitkonstante τ_s wurde über eine Temperatursprungfunktion bestimmt. Hierzu wurden 150 g THF im Doppelmantelgefäß vorgelegt und auf -70 °C gekühlt. Nach Erreichen der Temperatur wird der Temperatursensor von Zimmertemperatur in das gekühlte THF gesteckt. Aus dem Verlauf der Sensortemperatur kann mit Hilfe von Gleichung 4.6 die Zeitkonstante bestimmt werden:

$$T_S(\tau_s) = T_{S,B} \cdot \left(1 - e^{-t/\tau_s}\right). \quad (4.6)$$

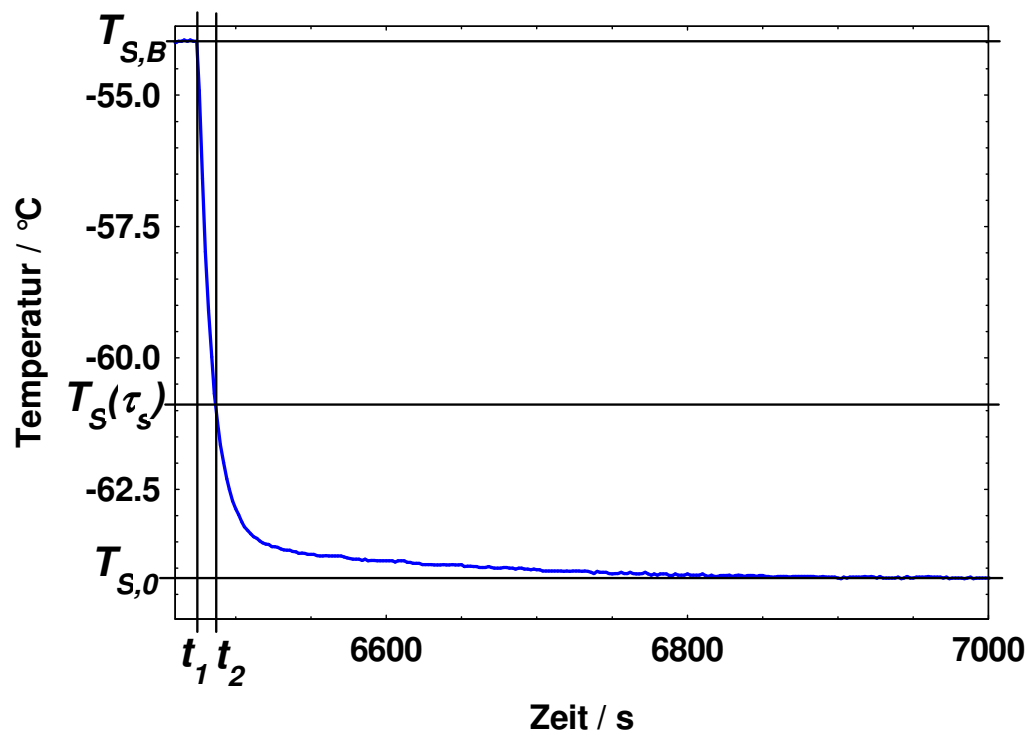


Abb. 4.6: Bestimmung der Sensorzeitkonstante τ_s . Blau gezeichnet ist der Verlauf der Sensortemperatur.

$T_{S,B}$ ist die Sensortemperatur im Beharrungszustand und $T_{S,0}$ ist die Sensortemperatur vor dem Sollwertsprung (t_1). Aus diesen Größen kann nach Gleichung 4.6 die Sensortemperatur $T_S(\tau_s)$ zum Zeitpunkt t_2 berechnet werden. Die Differenz $(t_2 - t_1)$ ergibt die Sensorzeitkonstante τ_s . Für die im DMG verwendeten Pt-100-Sensoren beträgt sie 12 s.

4.1.2 Calo 2310

Bestimmung des Wärmeübergangs

Das Wärmeübergangsverhalten des Kalorimeters Calo 2310 wurde mit Hilfe von Gleichung 4.1 bestimmt. Die Vorgehensweise ist mit der für das Kalorimeter DMG beschriebenen vergleichbar. Die Wärmeaustauschfläche wurde mit der Auswertesoftware SysGraph berechnet. Die Wärmedurchgangskoeffizienten k_w sind als Funktion der Temperatur im Bereich von -80 bis 20 °C in Tabelle 4.3 zusammengefasst und in Abb. 4.7 grafisch dargestellt.

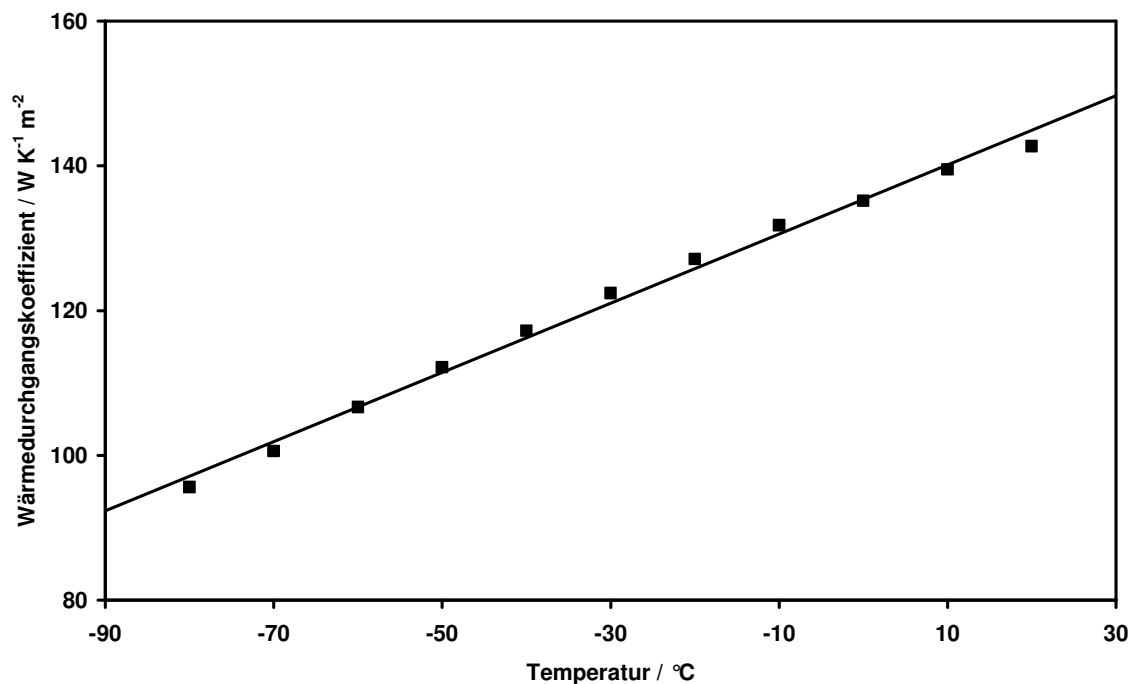


Abb. 4.7: Temperaturabhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten im Bereich von -80 bis 20 °C.

Tabelle 4.3: Abhängigkeit des Wärmeübergangs des Tiefkalkalorimeter Calo 2310 in von der Temperatur. Im Reaktor wurden 675 g THF vorgelegt und die Wärmeaustauschfläche A hat $4,27 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ betragen. Die Leistung der Kalibrierheizung hat 18,9 W betragen und die Kalibrierdauer t 15 min.

$T_R / ^\circ\text{C}$	$\int \Delta T_R dt / \text{K s}$	$k_w \cdot A / \text{W K}^{-1}$	$k_w / \text{W K}^{-1} \text{ m}^{-2}$
-80	4166	4,08	97
-70	3960	4,30	102
-60	3734	4,56	108
-50	3551	4,79	113
-40	3398	5,01	119
-30	3254	5,23	124
-20	3133	5,43	129
-10	3023	5,63	134
0	2947	5,77	137
10	2855	5,96	142
20	2791	6,09	145

Zusätzlich wurde noch der Wärmeübergang des Reaktors in Abhängigkeit vom Füllstand bei -70°C ermittelt. Das Wärmedurchgangsverhalten ($k_w \cdot A$) wurde mit der Gleichung 4.1 ermittelt und ist in Abb. 4.8 dargestellt.

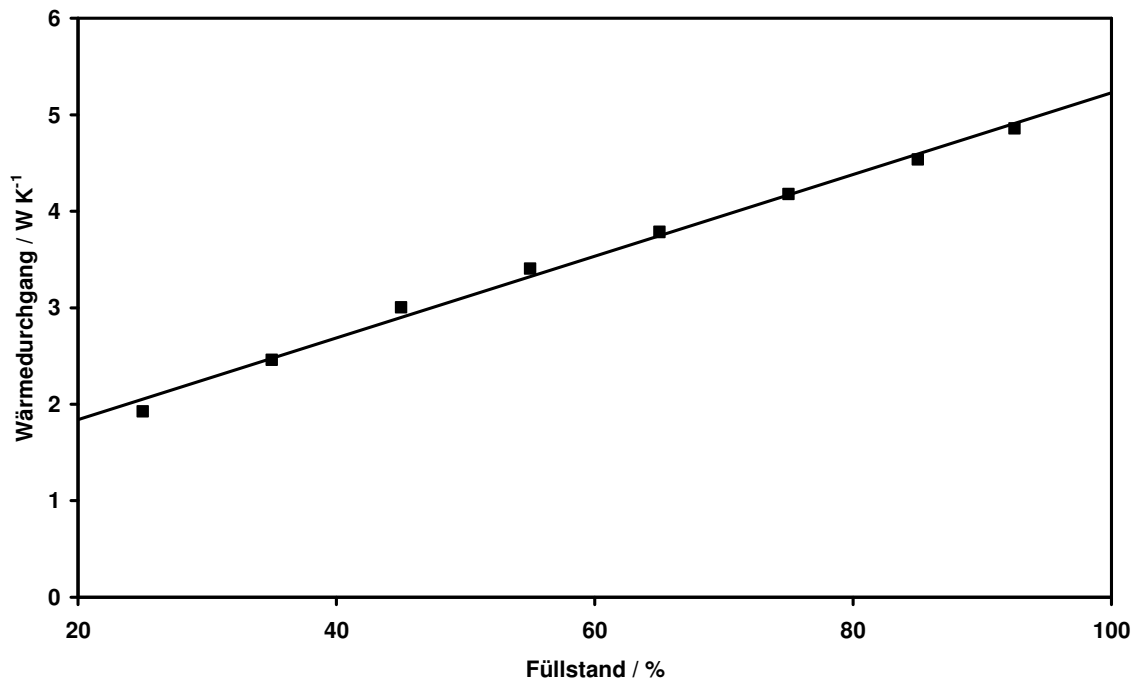


Abb. 4.8: Abhängigkeit des Wärmedurchgangsverhaltens vom Füllstand des Calo 2310 bei -70 °C.

Bestimmung der Reaktorzeitkonstante und -wärmekapazität

Wie für den Doppelmantelreaktor (DMG) wurde auch für das Tieftemperaturkalorimeter Calo 2310 die Reaktorzeitkonstante nach Gleichung 4.3 ermittelt. Die Bestimmung erfolgte temperaturabhängig im Bereich von -80 bis 20 °C. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.9 dargestellt und in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

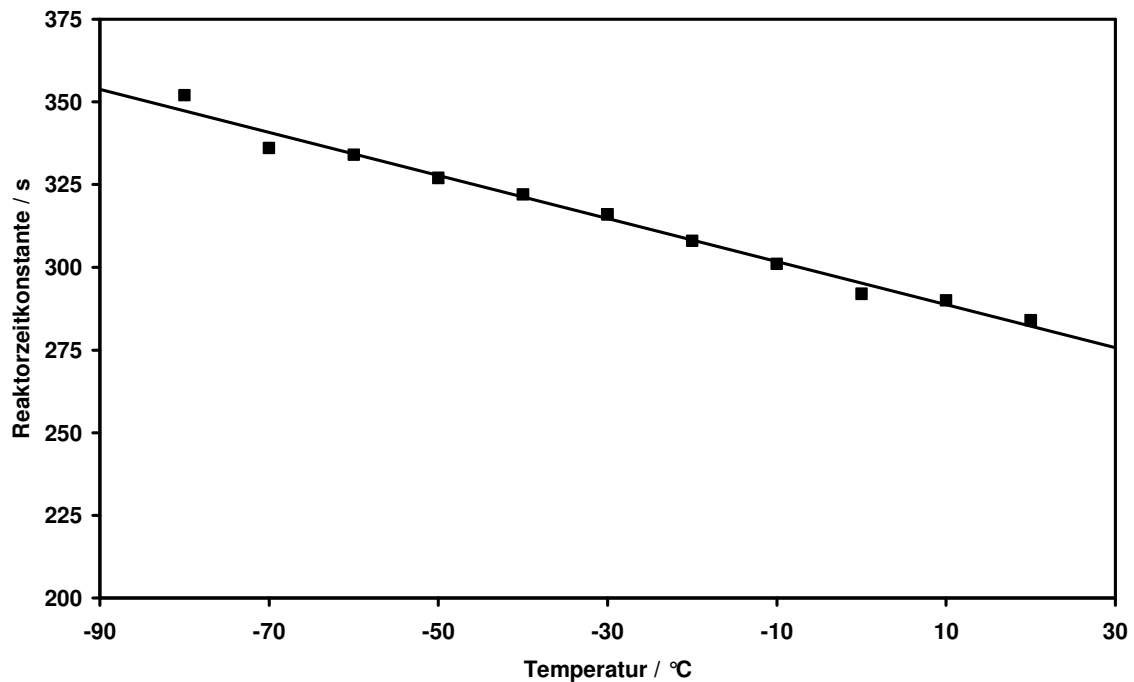


Abb. 4.9: Temperaturabhängigkeit der Reaktorzeitkonstante des Calo 2310 im Bereich von -80 bis 20 °C.

Tabelle 4.4: Temperaturabhängigkeit der Reaktorzeitkonstante und –wärmekapazität des Tieftemperaturkalorimeters Calo 2310 im Bereich von -80 bis 20 °C.

Manteltemperatur / °C	Reaktorzeitkonstante / s	Reaktorwärmekapazität / J K ⁻¹
-80	352	1445
-70	336	1451
-60	334	1530
-50	327	1575
-40	322	1620
-30	316	1661
-20	308	1681
-10	301	1703
0	292	1694
10	290	1737
20	284	1740

Zusätzlich kann nach Gleichung 4.5 die Reaktorwärmekapazität berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 aufgelistet und in Abb. 4.10 grafisch dargestellt.

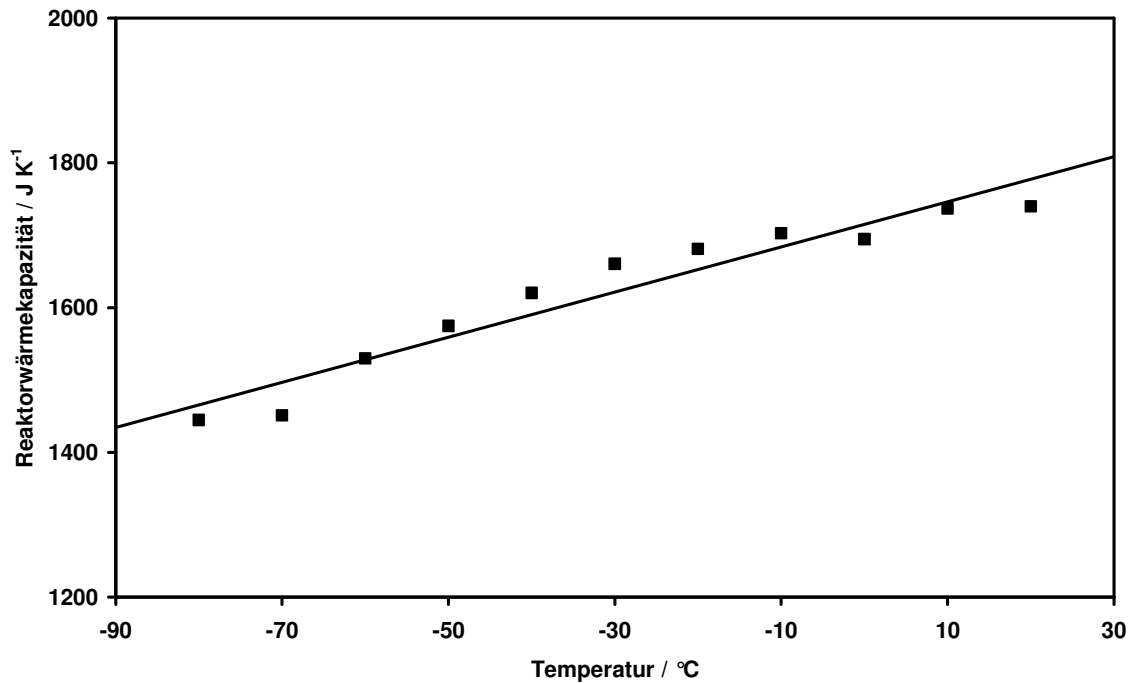


Abb. 4.10: Temperaturabhängige Darstellung der Reaktorwärmekapazität.

Bestimmung der Sensorzeitkonstante

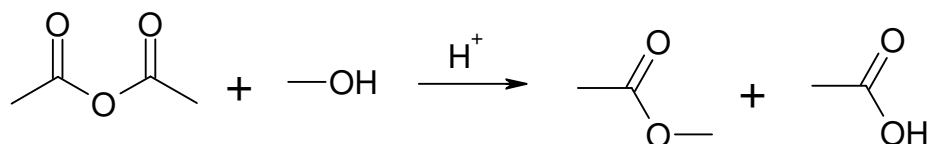
Die Sensorzeitkonstante des Pt100-Temperaturfühlers, der zur Messung der Reaktorinnentemperatur verwendet wird, konnte nicht bestimmt werden. Die Anwendung einer Temperatursprungfunktion zur Bestimmung der Konstante war nicht möglich, da die Software des Kalorimeters Datenpunkte nur im Abstand von 10 s aufnimmt. Dieses Zeitintervall liegt unter der vom Hersteller angegebenen Sensorzeitkonstante von 9 s, die für die kinetische Auswertung verwendet wurde.

4.1.3 Vergleichsreaktionen

Um die thermodynamische und die kinetische Auswertung für die im Folgenden untersuchten unbekannten metallorganischen Reaktionen zu evaluieren, wurden literaturbekannte Reaktionen untersucht.

Methanolyse von Essigsäureanhydrid

Als Testreaktion wurde die säurekatalysierte Methanolyse von Essigsäureanhydrid ausgewählt:



Hierzu wurden Essigsäureanhydrid und katalytische Mengen konzentrierte Schwefelsäure im Reaktor vorgelegt und auf die Reaktionstemperatur von 35 bzw. 50 °C gebracht. Die Untersuchungen wurden im Doppelmantelreaktor isoperibol und im Calo 2310 sowohl isoperibol als auch isotherm durchgeführt. Das Methanol wurde spontan zugegeben bzw. mit einer Pumpe dosiert. Es wurden in beiden Kalorimetern und bei beiden Betriebsweisen vergleichbare Ergebnisse gefunden, die auch mit den Literaturwerten vergleichbar sind. Die Reaktionsenthalpien sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5: Vergleich der thermodynamischen Daten der Methanolyse von Essigsäureanhydrid mit Literaturdaten.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	61 ± 2	60 ± 2	34 ± 1
Calo 2310	HF: 62 ± 2 HB: 65 ± 2	HF: 59 ± 2 HB: 61 ± 2	HF: 33 ± 1 HB: 35 ± 1
Literatur³⁰	62	-	-
Literatur³¹	66	-	-

Die Methanolyse wurde außerdem mit dem Programm TA-kin kinetisch ausgewertet. Da das Essigsäureanhydrid in zehnfachem Überschuss vorlag, konnte als kinetisches Modell eine Reaktion pseudo-erster Ordnung verwendet werden und die Autokatalyse konnte vernachlässigt werden. Die erhaltenen kinetischen Daten und die Literaturwerte sind in Tabelle 4.6 wiedergegeben.

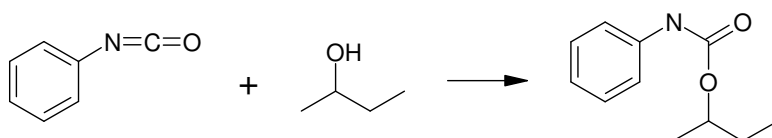
Tabelle 4.6: Vergleich der Arrheniusparameter der Methanolyse von Essigsäureanhydrid, die aus eigenen Messungen bestimmt wurden, mit Literaturwerten.

	$\ln k_0$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Experimentell	$21,5 \pm 0,2$	$68,8 \pm 0,7$
Literatur ³⁰	18,0	68,1
Literatur ³¹	16,0	73,8

Die mit TA-kin erhaltenen Arrheniusparameter stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Unter Berücksichtigung, dass es sich in den Literaturstellen um isotherme bzw. adiabatische Messungen handelt, sind die kinetisch ausgewerteten isoperibolen Messungen gut vergleichbar.

Alkoholyse von Phenylisocyanat

Als weitere Testreaktion wurde die Umsetzung von Phenylisocyanat mit 2-Butanol untersucht. Im Reaktionsgefäß werden 2-Butanol und Toluol vorgelegt und das Gemisch wurde auf die gewünschte Starttemperatur mittels des Kryostaten temperiert. Die Reaktion wurde mit der Zugabe des Phenylisocyanats gestartet. Während des gesamten Vorgangs ist Feuchtigkeit auszuschließen, da es sonst zur Umsetzung des Phenylisocyanats zu Diphenylharnstoff kommt.



Die Messung der Reaktionswärme der Phenylisocyanatalkoholyse wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. 2-Butanol lag hierbei gegenüber dem Phenylisocyanat im 2-fachen Überschuss vor. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Vergleich der thermodynamischen Daten der Alkoholyse von Phenylisocyanat mit Literaturwerten.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
Experimentell	85 ± 3	129 ± 4	68 ± 2
Literatur ¹⁸	85	-	-
Literatur ³²	84 ± 2	125 ± 3	-

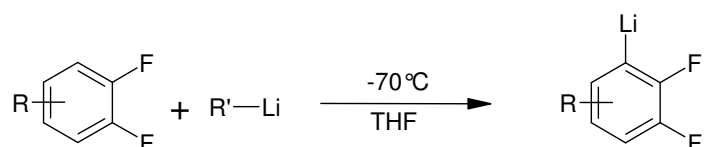
Die mit einem kinetischen Modell zweiter Ordnung ermittelten Arrheniusparameter werden in Tabelle 4.8 mit den Literaturwerten verglichen. Die experimentellen kinetischen Daten stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein.

Tabelle 4.8: Arrheniusparameter der Umsetzung von Phenylisocyanat mit 2-Butanol.

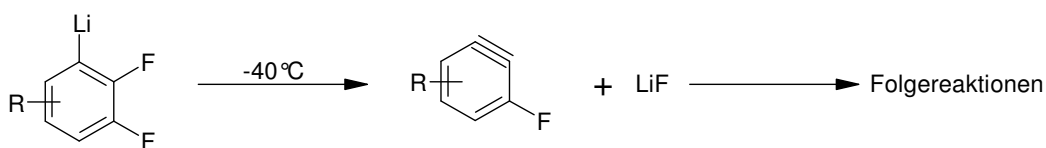
	$\ln k_0$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
Experimentell	$7,3 \pm 0,1$	$40,7 \pm 0,4$
Literatur ¹⁸	6,97	39,1
Literatur ³²	6,83	41,2

4.2 Exothermie metallorganischer Reaktionen

Metallorganische Reaktionen verlaufen in der Regel mit einer deutlichen Exothermie. In dieser Arbeit sollen Umsetzungen von fluorierten Aromaten mit Lithiumorganischen Verbindungen $R'-Li$ untersucht werden und der Einfluss von Substitutionen am Aromaten auf die Reaktion- und die Zersetzungsenthalpie bestimmt werden.



Auch die Zersetzungen der lithiierten Aromaten verlaufen stark exotherm, besonders wenn die Verbindungen eine Fluorsubstitution in ortho-Stellung besitzen. Die Lithium-fluoridabspaltung tritt schon bei Temperaturen unterhalb von -40°C auf und das gebildete Arin reagiert in einer Vielzahl von Reaktionen weiter.

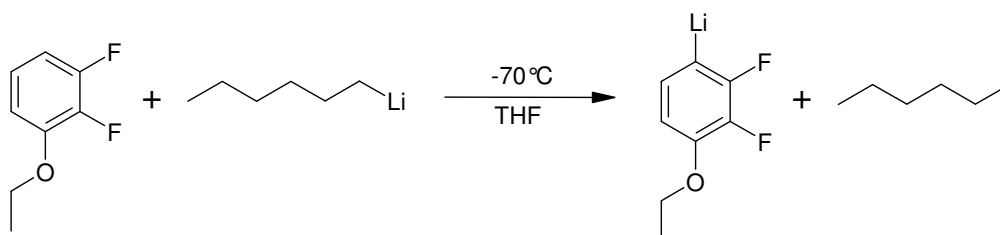


Wie schon in Kapitel 2.3 aufgeführt, werden die Lithiumaromaten auf unterschiedlichen Wegen hergestellt. Dies ist abhängig von den vorhandenen Resten R und der gewünschten Lithiumposition am Aromaten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Deprotonierung mit Hexyllithium bzw. LDA und der Metall-Halogen-Austausch mit Butyllithium untersucht. Außerdem wurde die Exothermie der sich anschließenden Zersetzungsreaktionen bestimmt.

4.2.1 Deprotonierungen mit Hexyllithium

Sind am aromatischen System keine Gruppen vorhanden, die eine Reaktion mit dem Lithiumorganyl eingehen, kann eine Deprotonierung in ortho-Position zur vorhandenen Fluorsubstitution erfolgen. Untersucht wurde das unsubstituierte 1,2-Difluorbenzol, Difluorbenzol mit einem Arylrest und mit einer Ethoxygruppe. Hieraus soll der Einfluss von Resten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften auf die Lithiierungsreaktionen und die Stabilität der gebildeten Phenyllithium-Verbindungen bestimmt werden.

2,3-Difluorethoxybenzol



Die Umsetzung von 2,3-Difluorethoxybenzol wurde untersucht, indem 10,7 g (0,07 mol) des Aromaten und 97,6 g THF in den Reaktor eingewogen wurden. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von -70 °C und der notwendigen Kalibrierung wurden 21,6 g (0,077 mol) 33 %ige Hexyllithiumlösung in sechs bis acht Portionen zugegeben. Die Stabilität des entstandenen Lithiumaromaten wurde mit einer Temperaturrampe (0,5 bzw. 1 K min⁻¹) auf 20 °C untersucht. Entsprechend einem Füllstand von 60 % im DMG wurde für die Versuche im Calo 2310 die Massen aufskaliert.

Des Weiteren wurden an dieser Verbindung zusätzliche Versuche zum Vergleich der Kalorimeter und verschiedener Reaktionsführungen durchgeführt. Im Doppelmantelreaktor DMG wurden wie oben beschrieben isoperibole Messungen mit portionsweiser spontaner Dosierung durchgeführt. Im Kalorimeter Calo 2310 wurden die isoperibole und die isotherme Reaktionsführung verwendet und zudem neben den spontanen Dosierungen lineare Zugaben mit einer Dosierpumpe vorgenommen. Ein Beispiel für eine isoperibole Messung im Calo 2310 mit portionsweiser Hexyllithiumzugabe ist in Abb. 4.11 gezeigt.

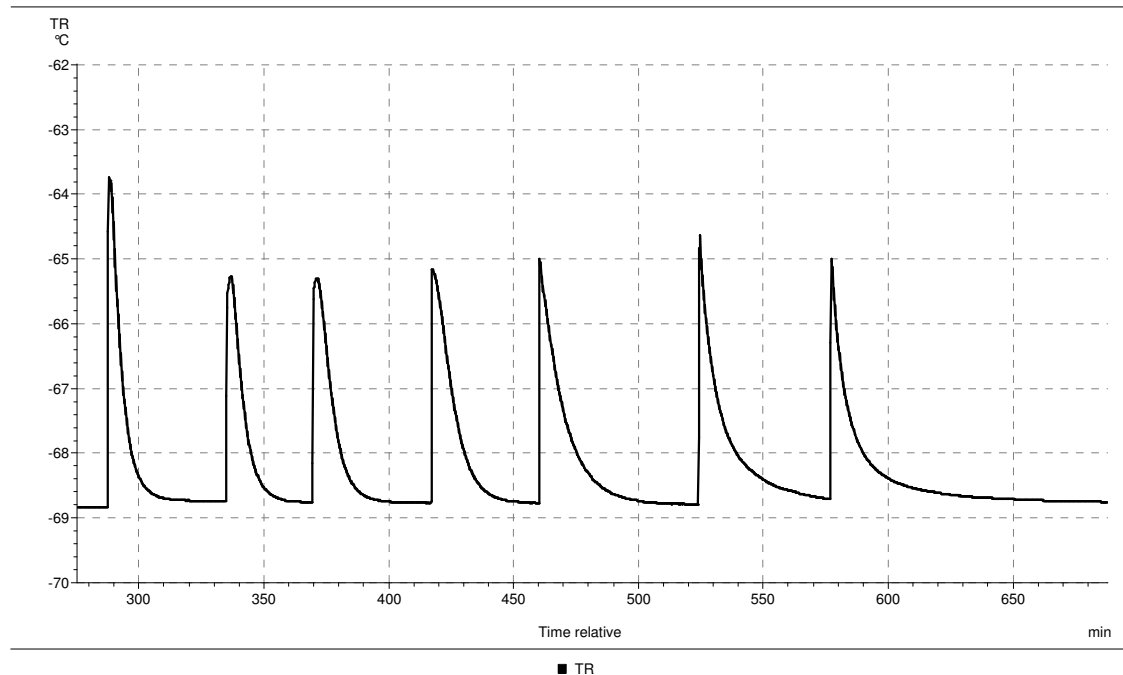


Abb. 4.11: Temperaturverlauf einer isoperibolen Messung der Umsetzung von 2,3-Difluorethoxybenzol mit Hexyllithium im Calo 2310. Die Lithiumorganyllösung wurde in sieben Portionen zugegeben.

Bei weiteren isoperibolen und isothermen Messungen im Calo 2310 wurde die 33 %ige Lösung von Hexyllithium in Hexan mit einer Geschwindigkeit von $1,2 \text{ g min}^{-1}$ (1 ml min^{-1}) zugegeben. Die Dosierate wurde so gewählt, dass gewährleistet ist, dass der Zersetzungs- bereich nicht erreicht wird. Bei den isothermen Messungen ist unter diesen Bedingungen die Temperaturstabilität gesichert. Der Temperaturverlauf eines isoperibolen und eines isothermen Versuchs mit linearer Dosierung ist in Abb. 4.12 dargestellt und die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

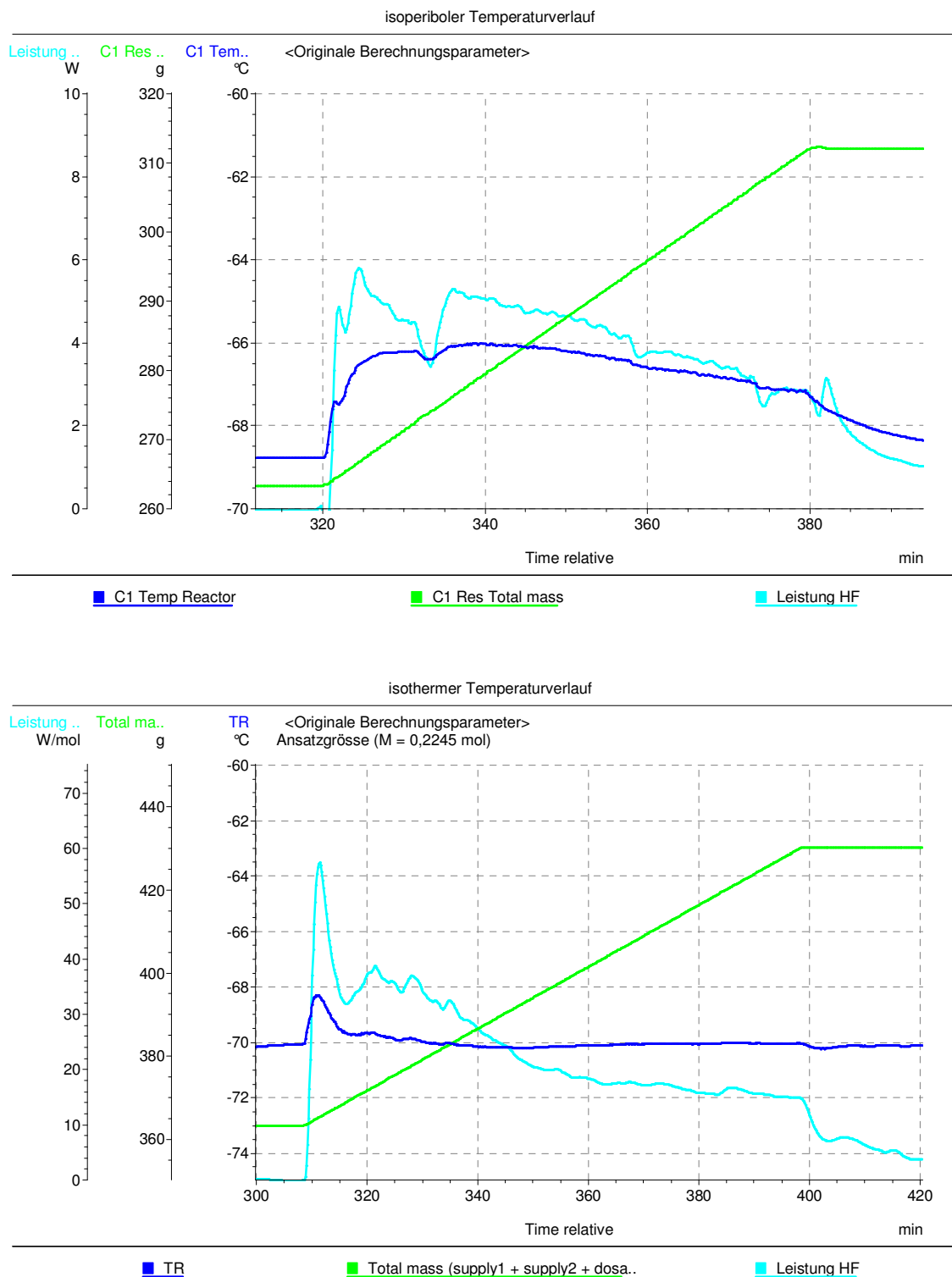


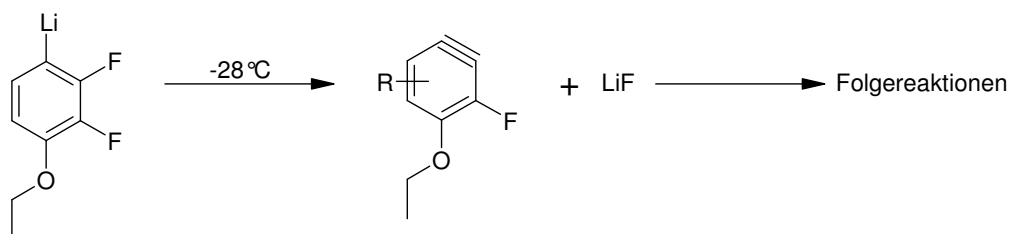
Abb. 4.12: Reaktionsverlauf der Lithiierung von 2,3-Difluorethoxybenzol mit linearer Dosierung. Oben ist eine isoperibole und unten eine isotherme Messung dargestellt. Blau: Reaktorinnentemperatur, grün: Reaktormasse, türkis: Reaktionsleistung nach dem Wärmeflussprinzip bestimmt.

Tabelle 4.9: Reaktionsenthalpien und adiabatische Temperaturerhöhung der Deprotonierung von 2,3-Difluorethoxybenzol mit Hexyllithium (SD: spontane portionsweise Dosierung, LD: lineare Dosierung).

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG isoperibol, SD	163 ± 5	86 ± 3	56 ± 2
Calo 2310 isoperibol, SD	155 ± 5	81 ± 3	54 ± 2
Calo 2310 isoperibol, LD	134 ± 4	70 ± 2	47 ± 2
Calo 2310 isotherm, LD	130 ± 4	68 ± 2	46 ± 2

Die Ergebnisse für die isoperibolen Messungen mit portionsweiser Zugabe sind für die beiden verwendeten Kalorimeter vergleichbar. Die bestimmten Reaktionsenthalpien bei linearer Dosierung sind niedriger, was mit dem Aufbau der Dosierspitzen erklärt werden kann. Der Fühler zur Messung der Temperatur der dosierten Komponente ist etwa 5 cm vor dem Austritt positioniert. Daher kommt es bei langsamen Dosiergeschwindigkeiten zu einer weiteren Abkühlung der Hexyllithiumlösung, so dass die bestimmte Mischungswärme zu hoch und dadurch die berechneten Reaktionsenthalpien zu niedrig sind.

Die Zersetzung von 2,3-Difluor-4-ethoxyphenyllithium wird bei Messungen in den verwendeten Kalorimetern ab -28°C detektiert. Sie verläuft unter Abspaltung von Lithiumfluorid und Bildung eines Arins, das Folgereaktionen eingeht.



Es wurden in beiden Kalorimetern Messungen in der Temperaturrampe durchgeführt. Für die Stabilitätsprüfung wurde das ausreagierte Gemisch mit einer Aufheizrate von 0,5 bzw. 1 K min^{-1} erwärmt. Ein Beispiel für den Verlauf der Zersetzungsreaktion wird in Abb. 4.13 wiedergegeben und die Ergebnisse, die für beide Kalorimeter vergleichbar sind, sind in Tabelle 4.10 aufgeführt.

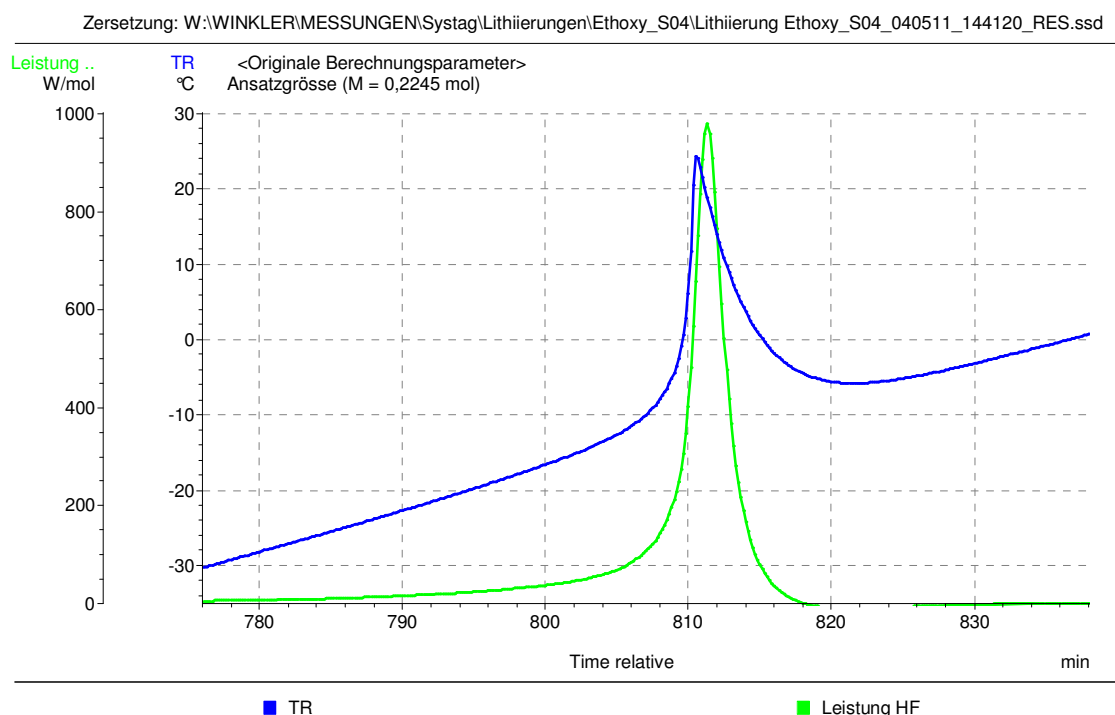


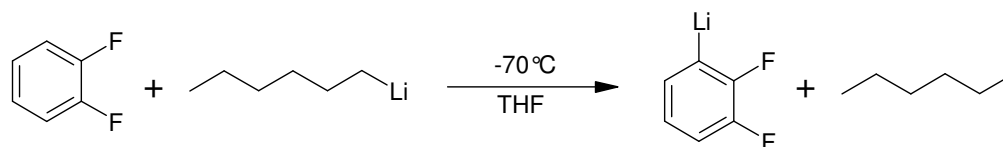
Abb. 4.13: Temperaturverlauf der Zersetzung von 2,3-Difluor-4-ethoxyphenyllithium mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $0,5 \text{ K min}^{-1}$

Tabelle 4.10: Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung der Zersetzung von 2,3-Difluor-4-ethoxyphenyllithium. Die Messungen wurden in einer Temperaturrampe durchgeführt.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	230 ± 8	119 ± 4	77 ± 3
Calo 2310	233 ± 8	121 ± 4	78 ± 3

Zusätzlich zu den Messungen bei -70 °C wurden noch temperaturabhängige Messungen im Bereich -80 bis -60 °C durchgeführt. Diese Untersuchungen ergeben die gleichen Ergebnisse für die Reaktionsenthalpie wie die Messungen bei -70 °C .

1,2-Difluorbenzol



Zur Untersuchung der Reaktion von 1,2-Difluorbenzol mit Hexyllithium wurden 8,0 g (0,07 mol) Aromat in 100,2 g THF im Doppelmantelreaktor vorgelegt und auf -70 °C temperiert. Nach der Kalibrierung des Systems wurden 21,6 g (0,077 mol) der 33 %igen Hexyllithiumlösung in sechs Portionen spontan zudosiert. Bei den Messungen im Tiefkalkalorimeter Calo 2310 wurden die Mengen entsprechend einem Füllgrad von 60 % erhöht. Ein typischer Verlauf der Reaktion ist in Abb. 4.14 gezeigt und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

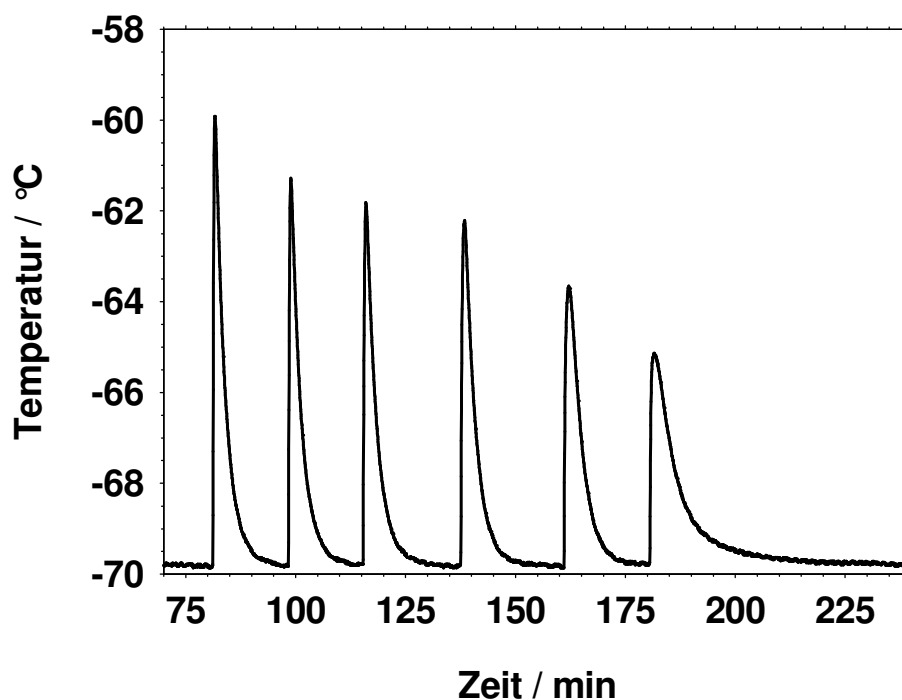


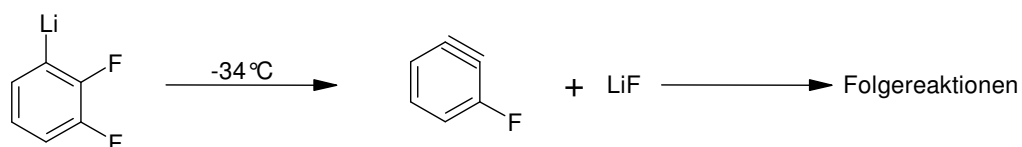
Abb. 4.14: Temperaturverlauf der Umsetzung von 1,2-Difluorbenzol mit Hexyllithium. Die Reaktion wurde bei -70 °C im DMG durchgeführt und die Hexyllithiumlösung in sechs Portionen zugegeben.

Tabelle 4.11: Deprotonierung von 1,2-Difluorbenzol mit Hexyllithium. Die Ergebnisse für den Doppelmantelreaktor (DMG) und das Tiefkalkalorimeter Calo 2310 werden verglichen.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} \text{ K}$
DMG	165 ± 5	89 ± 3	59 ± 2
Calo 2310	169 ± 6	88 ± 3	59 ± 2

Die mit Hilfe der zwei unterschiedlichen Kalorimeter bestimmten Reaktionsenthalpien stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit von Kalorimetern sehr gut überein.

Die Zersetzung des gebildeten 2,3-Difluorphenyllithium wird bei -34°C detektiert. Das bei der Lithiumfluoridabspaltung gebildete Arin reagiert in Folgereaktionen weiter.



Die Zersetzung wurde untersucht, indem das Reaktionsgemisch mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bzw. 1 K min^{-1} auf 20°C erwärmt wurde. Ein Beispiel für den Verlauf der Zersetzungsreaktion ist in Abb. 4.15 gezeigt.

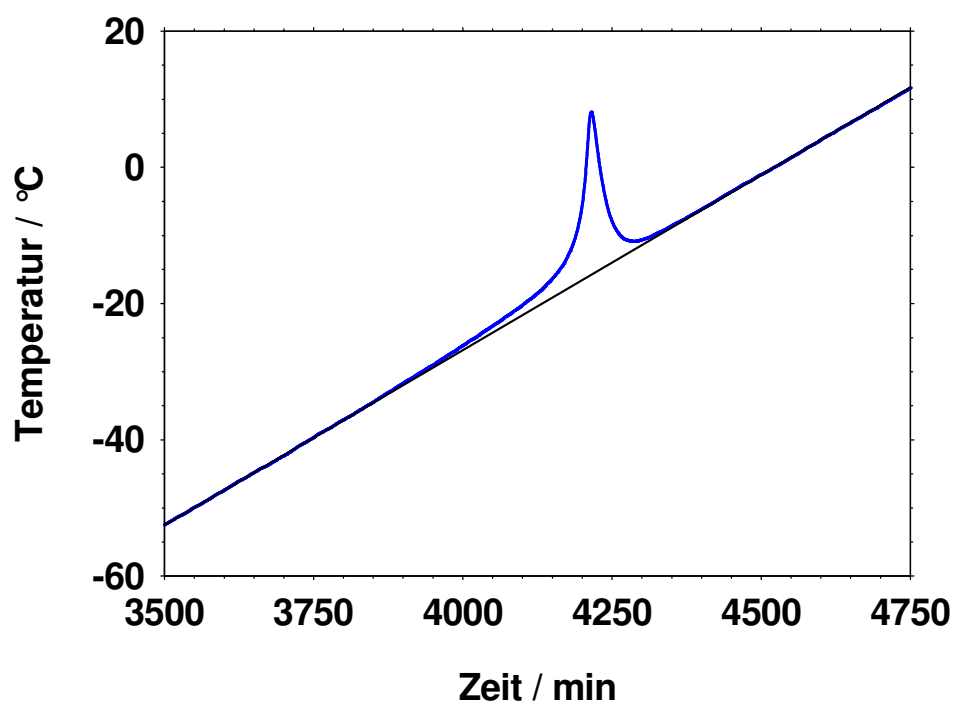


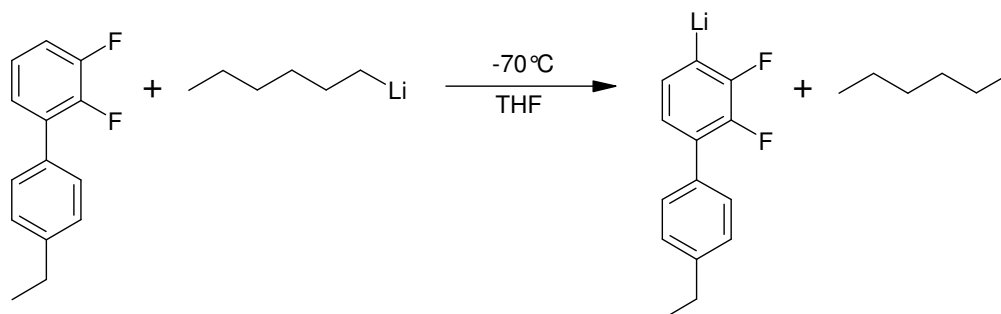
Abb. 4.15: Temperaturverlauf der Zersetzung von 2,3-Difluorphenyllithium. Blau gezeichnet ist die Reaktorinnentemperatur und schwarz die Temperaturrampe ($0,5 \text{ K min}^{-1}$).

Die Zersetzungsenthalpie wurde analog zur Reaktionswärme durch Bestimmung der Fläche unterhalb des Zersetzungspeaks ausgewertet. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Tabelle 4.12 aufgeführt.

Tabelle 4.12: Enthalpie der Zersetzungsreaktion von 2,3-Difluorphenyllithium.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	220 ± 7	117 ± 4	76 ± 3
Calo 2310	223 ± 7	118 ± 4	77 ± 3

4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl



Die Messungen mit 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl wurden im Doppelmantelgefäß (DMG) durchgeführt. Hierzu wurden 14,6 g (0,07 mol) des Aromaten in 90,0 g THF vorgelegt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf -70 °C abgekühlt und eine Kalibrierung durchgeführt wurde, erfolgte die Zugabe von 21,4 g (0,077 mol) Hexyllithiumlösung in sechs Portionen. Ein typischer Temperaturverlauf ist in Abb. 4.16 gezeigt und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

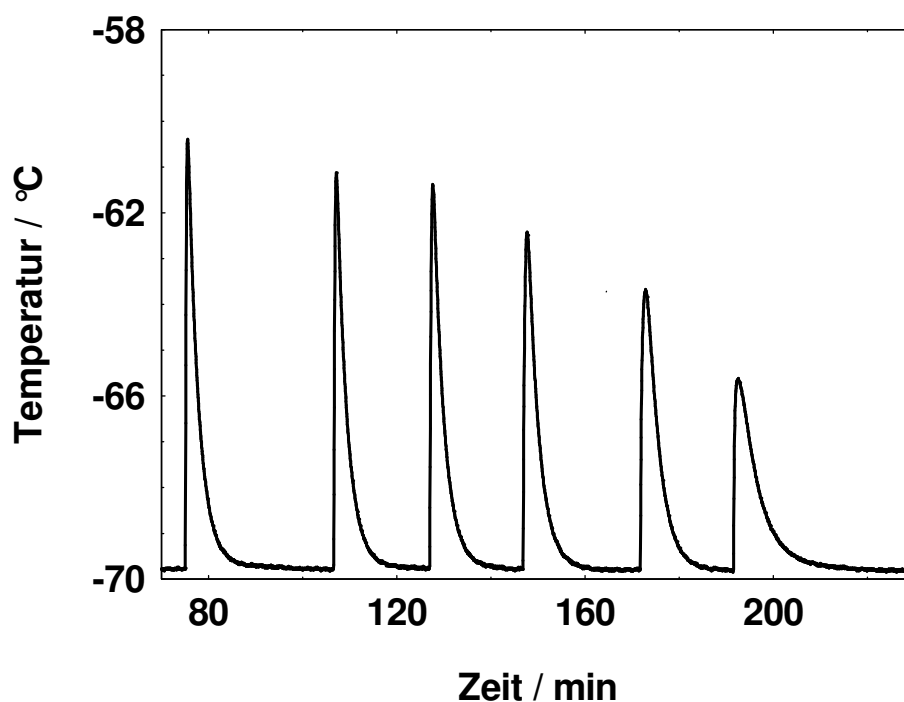
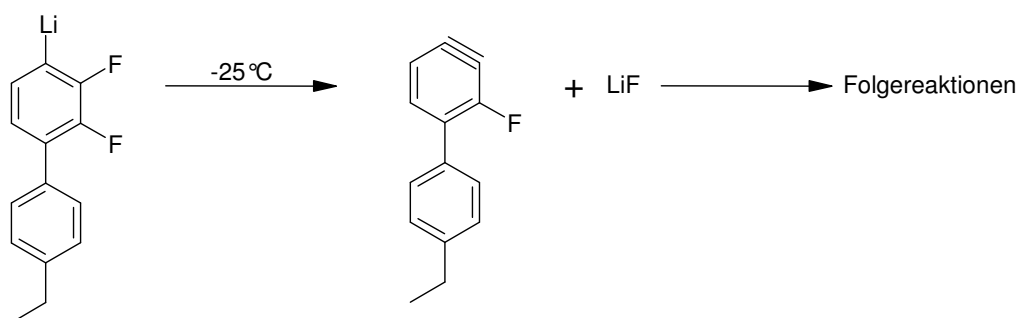


Abb. 4.16: Isoperiboler Temperaturverlauf der Umsetzung von 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl mit Hexyllithium, das in sechs Portionen zugegeben wurde.

Tabelle 4.13: Ergebnisse der Lithiierung von 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl bei -70 °C im DMG.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	144 ± 5	85 ± 3	57 ± 2

Die Stabilität des gebildeten Lithiumaromaten wurde durch lineares Aufheizen der Reaktionslösung ermittelt. Auch in diesem Fall spaltet sich Lithiumfluorid ab und es bildet sich ein sehr reaktives Arin.



Der Temperaturverlauf der Zersetzungsreaktion ist in Abb. 4.17 gezeigt und die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

Tabelle 4.14: Ergebnisse der Stabilitätsprüfung von 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl-4-lithium.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	234 ± 8	116 ± 4	76 ± 3

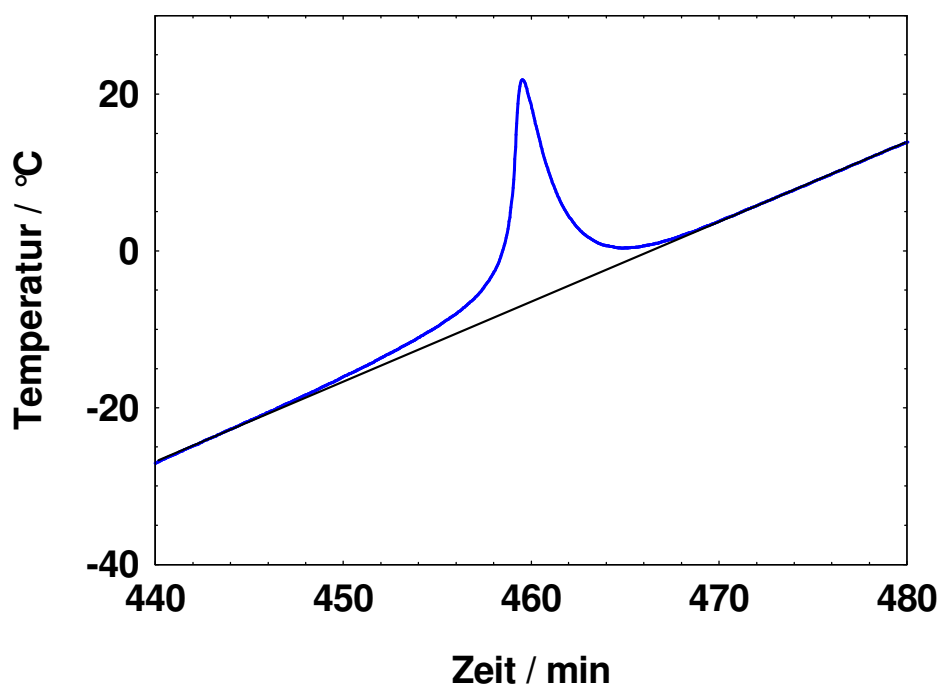
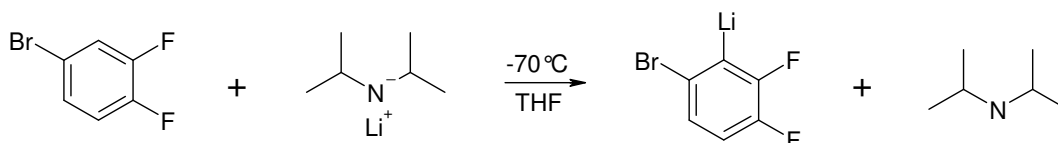


Abb. 4.17: Temperaturverlauf der Zersetzung (blau) des Produktes der Lithiierung von 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl. Die Temperaturrampe (schwarz) hat eine Aufheizrate von 1 K min^{-1} .

4.2.2 Deprotonierung mit LDA

Wenn neben den Fluoratomen ein Bromatom vorhanden ist, muss die Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid durchgeführt werden. Der Grund hierfür ist, dass mit Hexyl- bzw. Butyllithium ein Lithium-Brom-Austausch stattfinden würde. Die Lithiierung findet, wie bei den in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Reaktionen, in ortho-Stellung zum Fluor statt. Untersucht wurden in dieser Arbeit zwei sich in der Position der zwei Fluorsubstitutionen unterscheidenden aromatischen Verbindungen.

1-Brom-3,4-difluorbenzol



Die Umsetzung von 1-Brom-3,4-difluorbenzol wurde im Reaktionskalorimeter Calo 2310 untersucht. Hierzu wurden 32,2 g (0,167 mol) des Aromaten in 353,0 g THF vorgelegt. Nachdem die Reaktorinnentemperatur $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht hatte, wurde die 64,3 g (0,175 mol) LDA-Lösung in sieben Portionen bzw. kontinuierlich mit der Kolbenpumpe zugegeben. Ein Beispiel mit spontaner Dosierung ist in Abb. 4.18 gezeigt und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

Tabelle 4.15: Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung der Deprotonierung von 1-Brom-3,4-difluorbenzol mit LDA. Die Untersuchungen wurden im Calo 2310 mit spontaner und kontinuierlicher Dosierung durchgeführt.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
Calo 2310	62 ± 2	106 ± 3	69 ± 2

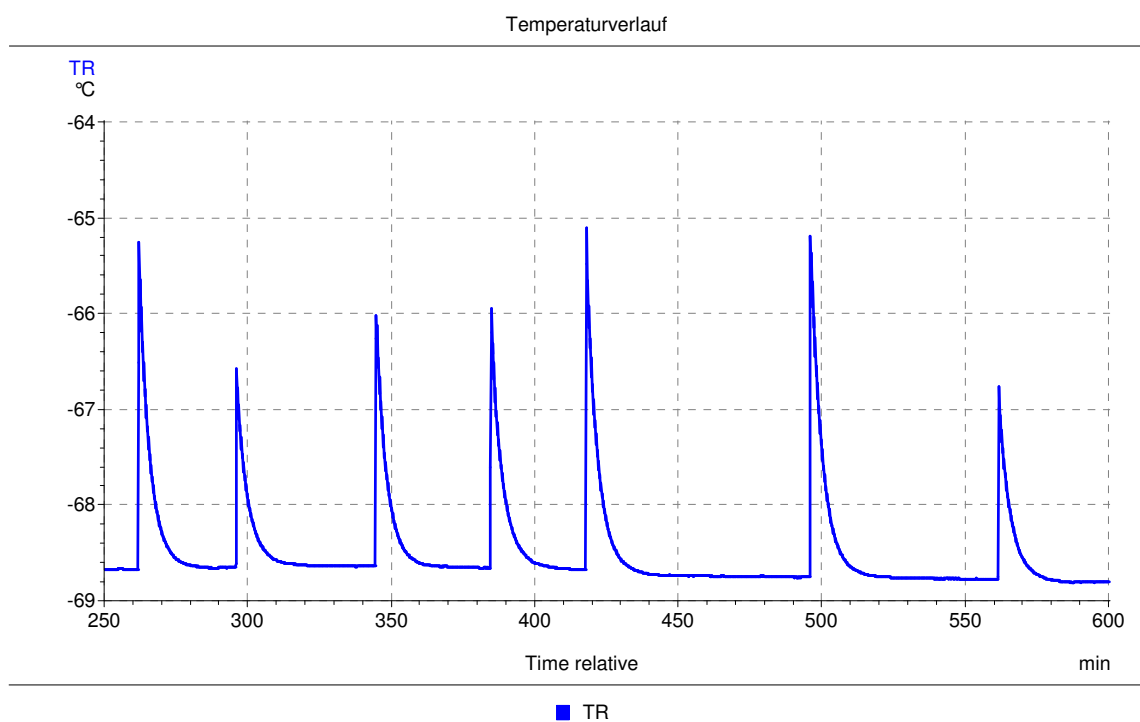
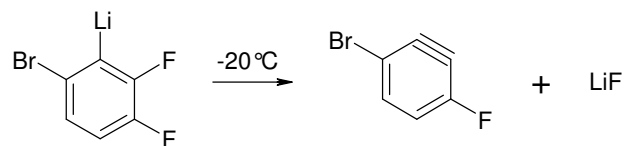


Abb. 4.18: Temperaturverlauf der Deprotonierung von 1-Brom-3,4-difluorbenzol mit LDA. Die Lithiumorganyllösung wurde in sieben Portionen zugegeben.

Die Stabilität des gebildeten Lithiumaromaten wurde durch Aufheizen (1 K min^{-1}) der Reaktionslösung auf $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Ab einer Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist bei den durchgeführten Messungen die Zersetzung dieser Verbindung erkennbar.



Die Zersetzungsenthalpie der Lithiumfluoridabspaltung wurde ebenfalls durch grafische Integration bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 aufgeführt und der Temperaturverlauf der Zersetzung ist in Abb. 4. 19 gezeigt.

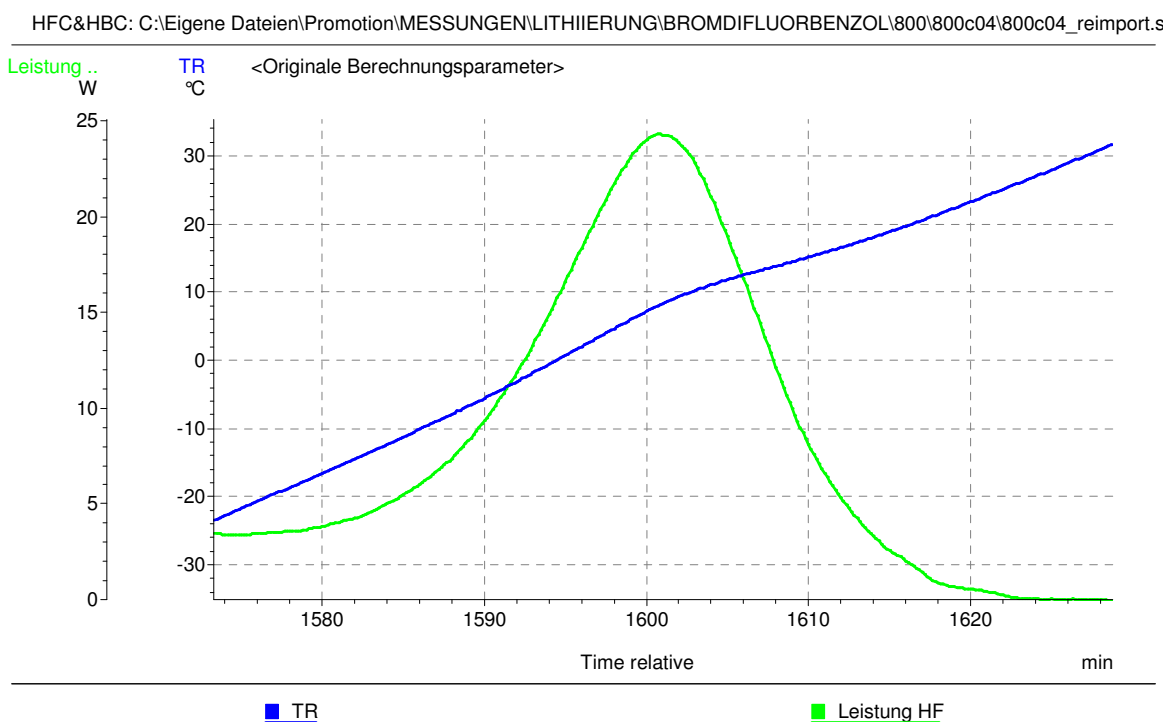
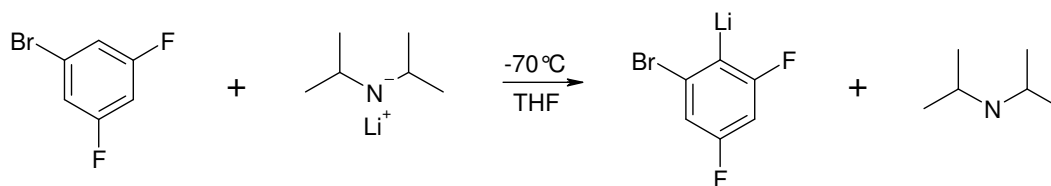


Abb. 4.19: Temperaturverlauf der Zersetzung von Brom-5,6-difluorphenyllithium. Zusätzlich ist die Leistungskurve, die nach dem Wärmeflussprinzip ermittelt wurde, dargestellt.

Tabelle 4.16: Enthalpie und adiabatische Temperaturerhöhung der Zersetzung von 2-Brom-5,6-difluorphenyllithium.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
Calo 2310	211 ± 7	77 ± 3	53 ± 2

1-Brom-3,5-difluorbenzol



Außerdem wurde die Deprotonierung eines Bromaromaten mit Fluorsubstitutionen in 3,5-Position untersucht. Für die Messung wurden 27,3 g (0,141 mol) 1-Brom-3,5-difluorbenzol und 94,3 g THF vorgelegt und auf -70 °C temperiert. Die 62,0 g (0,153 mol) Lithiumdiisopropylamidlösung wurden in sieben Portionen spontan zugegeben. Ein typischer Temperaturverlauf der Reaktion ist in Abb. 4.20 gezeigt und die Ergebnisse sind in Tabelle 4.17 aufgeführt.

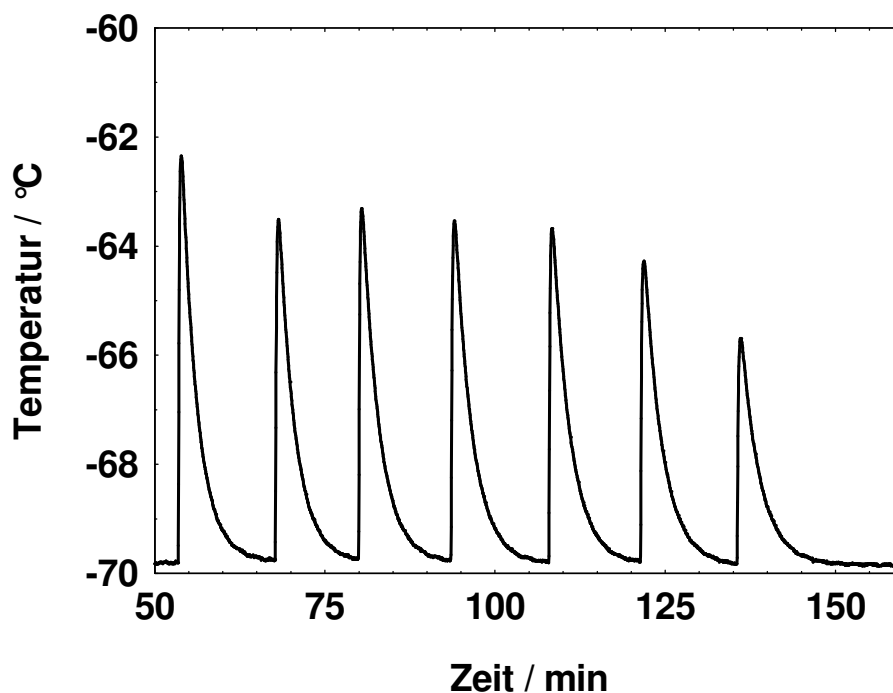
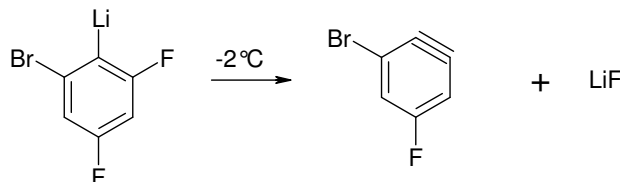


Abb. 4.20: Temperaturverlauf der Deprotonierung von 1-Brom-3,5-difluorbenzol mit LDA.

Tabelle 4.17: Ergebnisse der Umsetzung von 1-Brom-3,5-difluorbenzol mit LDA

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	64 ± 2	109 ± 4	71 ± 2

Die Stabilität des gebildeten Lithiumaromaten wurde untersucht, indem das Reaktionsgemisch mit einer Temperaturrampe (1 K min^{-1}) auf 50 °C aufgeheizt wurde.



Ab einer Temperatur von -2 °C kann bei diesen Messungen die Zersetzung des Lithiumaromaten detektiert werden. Diese erfolgt wie bei 2-Brom-5,6-difluorbenzol über einen weiten Temperaturbereich. Der Temperaturverlauf der Zersetzung ist in Abb. 4.20 gezeigt und die Zersetzungswärme ist in Tabelle 4.18 zusammengefasst.

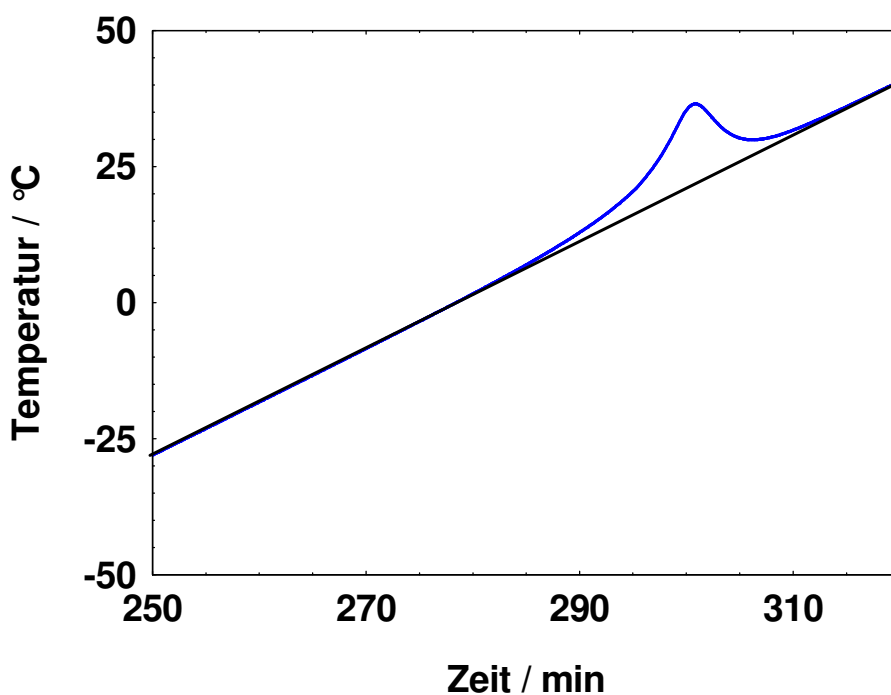


Abb. 4.20: Stabilitätsprüfung von 2-Brom-4,6-difluorphenyllithium. Blau gezeichnet ist die Reaktorinnentemperatur und schwarz der Verlauf der Temperaturrampe (1 K min^{-1}).

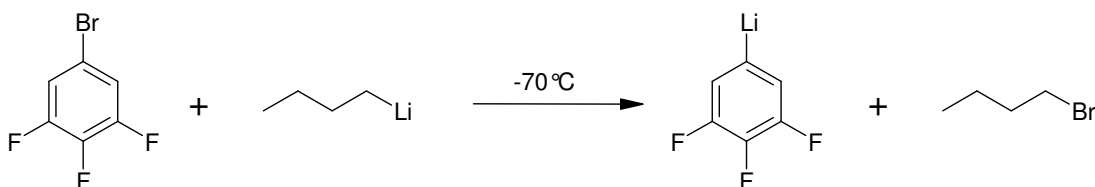
Tabelle 4.18: Ergebnisse der Stabilitätsprüfung von 2-Brom-4,6-difluorphenyllithium.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	155 ± 5	119 ± 4	75 ± 2

4.2.3 Metall-Halogen-Austausch mit Butyllithium

Neben den in den vorherigen Abschnitt genannten Methoden kann Lithium auch durch einen Lithium-Brom-Austausch eingeführt werden. Dies ist von Vorteil, wenn das Lithiumatom nicht in ortho-Stellung zu Fluor oder anderen ortho-dirigierenden Gruppen positioniert werden soll. Im Folgenden werden vier Beispiele für diesen Reaktionstyp vorgestellt.

1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol



Die Umsetzung von 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol wurde untersucht, indem 24,8 g (0,114 mol) des Aromaten, 8,7 g THF und 78,3 g Toluol in den Doppelmantelreaktor eingewogen und auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert wurden. Nach den notwendigen Kalibrierungen wurde die Butyllithiumlösung (15 %ig in Hexan) in 10 Portionen zugegeben. Der Verlauf dieser Reaktion ist in Abb. 4.21 gezeigt und die erhaltenen kalorimetrischen Daten sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst.

Tabelle 4.19: Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung der Umsetzung von 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol mit Butyllithium.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	133 ± 4	90 ± 3	65 ± 2

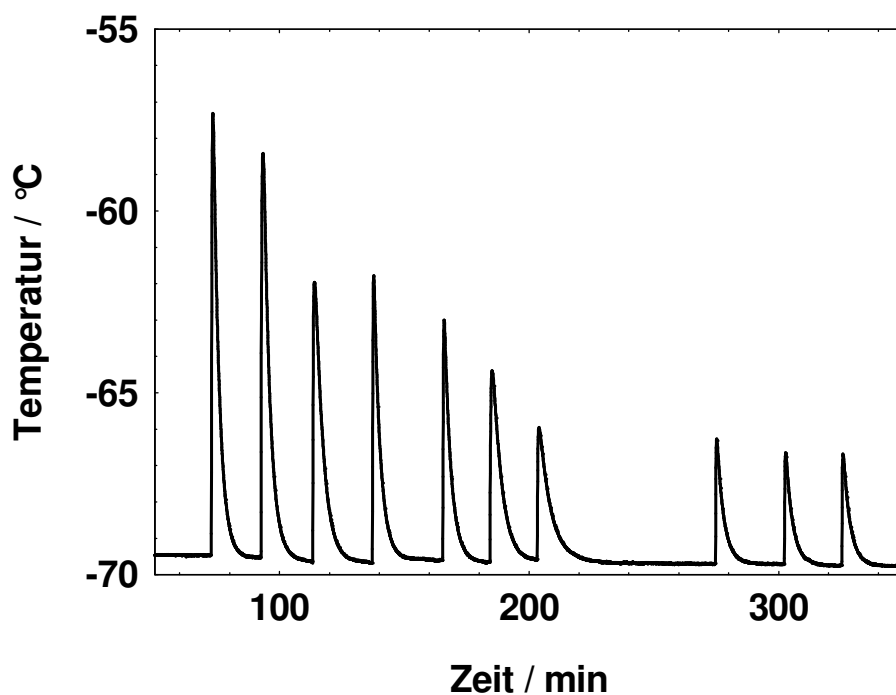
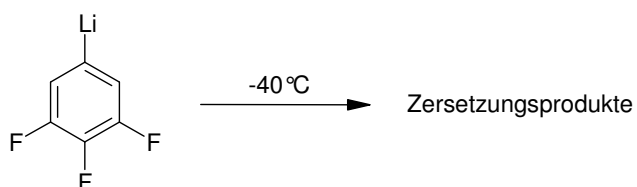


Abb. 4.21: Darstellung der Reaktortemperatur in Abhängigkeit von der Zeit für die Reaktion von 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol mit Butyllithium.

Die Stabilität der bei dieser Reaktion entstehenden Phenyllithiumverbindung wurde mittels einer Temperaturrampe (1 K min^{-1}) auf 20 °C bestimmt.



Die Zersetzung von 3,4,5-Trifluorphenyllithium ist bei den durchgeführten Messungen ab einer Temperatur von -40 °C erkennbar. Ein Beispiel für den Verlauf dieser Reaktion ist in Abb. 4.22 und die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.20 aufgeführt.

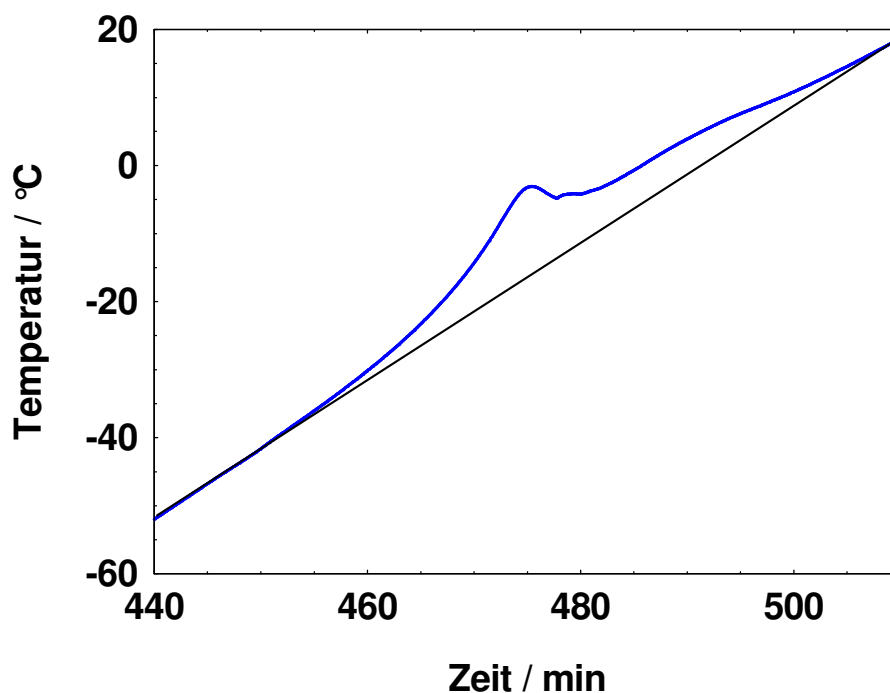
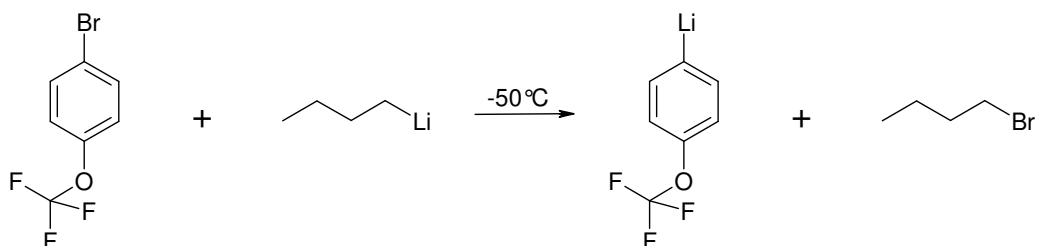


Abb. 4.22: Darstellung der Reaktortemperatur in Abhängigkeit von der Zeit (blau) der Zersetzung von 3,4,5-Trifluorphenyllithium. Schwarz ist der Verlauf der Temperaturrampe wiedergegeben.

Tabelle 4.20: Ergebnisse der Stabilitätsprüfung von 3,4,5-Trifluorphenyllithium.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	221 ± 7	147 ± 5	97 ± 3

1-Brom-4-trifluormethoxybenzol



Die Umsetzung von 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol mit Butyllithium wurde im Kalorimeter DMG untersucht. Hierzu wurden 28,5 g (0,118 mol) des Aromaten, 8,2 g THF und 74,1 g Toluol in den Doppelmantelreaktor eingefüllt. Nachdem die Reaktionstemperatur von -70 °C erreicht und die Kalibrierung durchgeführt wurde, erfolgte die Zugabe von 52,2 g (0,122 mol) der Butyllithiumlösung in sechs Portionen. Die erhaltenen Ergebnisse

sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst und der Temperaturverlauf der Untersuchung ist in Abb. 4.23 gezeigt.

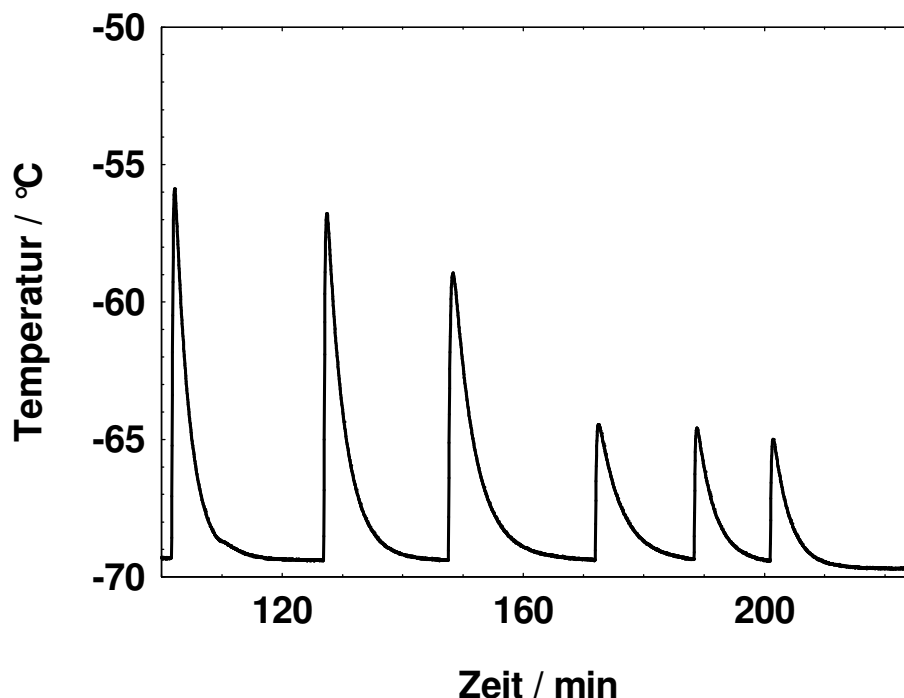


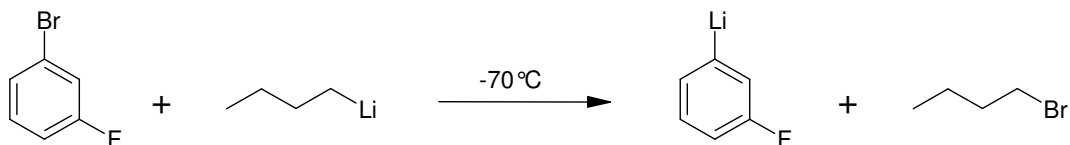
Abb. 4.23: Isoperiboler Temperaturverlauf der Reaktion von 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol mit Butyllithium.

Tabelle 4.21: Kalorimetrische Daten des Lithium-Bromaustauschs an 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	88 ± 3	62 ± 2	41 ± 1

Mit der hier gebildeten Phenyllithiumverbindung wurde eine Stabilitätsprüfung durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch auf 50 °C aufgeheizt wurde. Bei dieser Verbindung ist keine Zersetzung in der Temperaturrampe erkennbar. Auf die möglichen Gründe wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

1-Brom-3-fluorbenzol



Um den Lithium-Brom-Austausch an einem Aromaten mit nur einer Fluorsubstitution zu untersuchen, wurden 18,8 g (0,105 mol) 1-Brom-3-fluorbenzol, 10,7 g THF und 96,7 g Toluol in den Kalorimeter DMG eingewogen. Für die Messungen im Tieftemperaturkalorimeter Calo 2310 wurden die Mengen einem Füllstand von 80 % entsprechend aufskaliert und die Butyllithiumlösung wurde mit einer Dosierpumpe zugegeben. Eine Grafik, die die Reaktortemperatur in Abhängigkeit von der Zeit zeigt, ist in Abb. 4.24 dargestellt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4.22 aufgeführt.

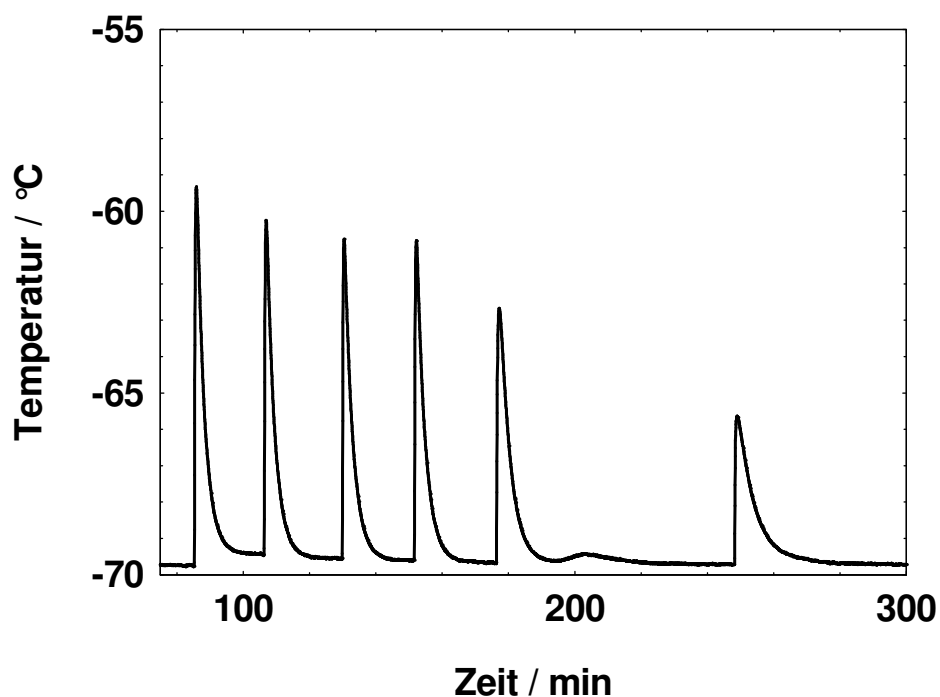
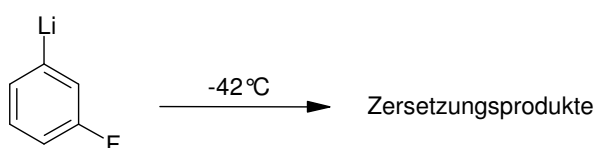


Abb. 4.24: Reaktionsverlauf der Umsetzung von 1-Brom-3-fluorbenzol mit Butyllithium.

Tabelle 4.22: Ergebnisse der Reaktion von 1-Brom-3-fluorbenzol mit Butyllithium. Die Messungen wurden in den Kalorimetern DMG (portionsweise spontane Dosierung) und Calo 2310 (kontinuierliche Dosierung) durchgeführt.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	104 ± 3	63 ± 2	34 ± 1
Calo 2310	102 ± 3	62 ± 2	34 ± 1

Die Stabilität der entstehenden Verbindung wurde mit einer Temperaturrampe (1 K min^{-1}) auf 20°C untersucht.



Bei den Messungen in beiden Kalorimetern ist ab -42°C die Zersetzung von 3-Fluorphenyllithium detektierbar. Der aus den kalorimetrischen Messungen erhaltene Temperaturverlauf ist in Abb. 4.25 gezeigt und die aus den Messungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.23 aufgeführt.

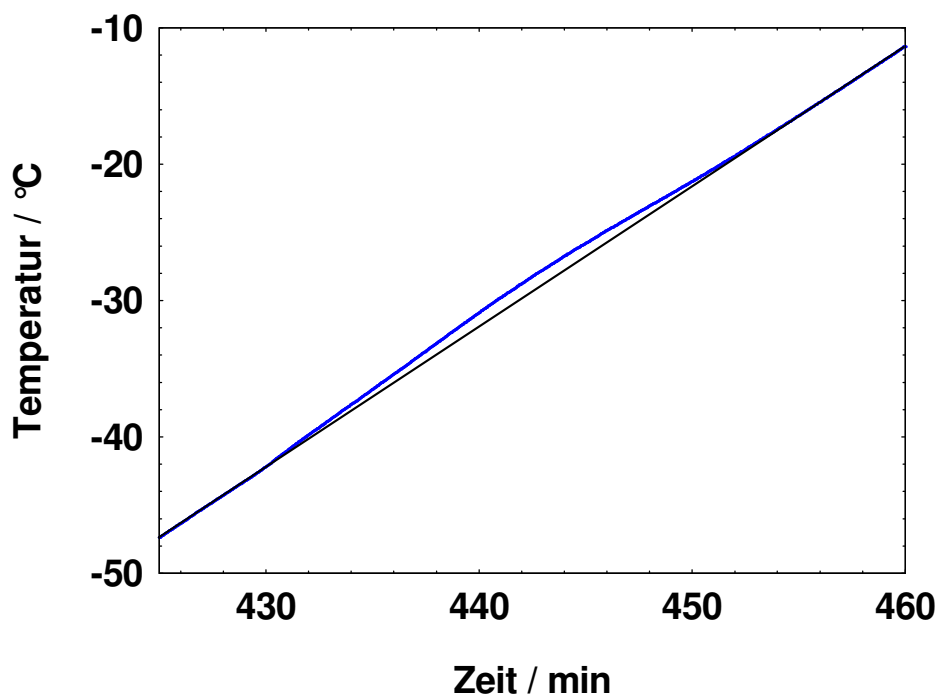
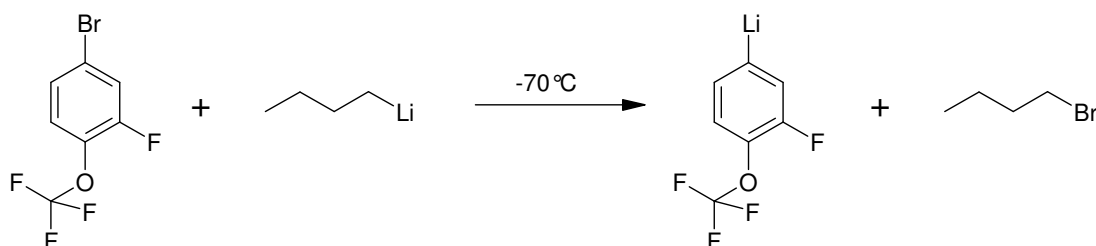


Abb. 4.25: Verlauf der Zersetzung von 3-Fluorphenyllithium. Blau ist die Reaktorinnentemperatur und schwarz ist der Verlauf der Temperaturrampe dargestellt.

Tabelle 4.23: Kalorimetrische Daten der Zersetzungsreaktion von 3-Fluorphenyllithium.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	40 ± 1	24 ± 1	13 ± 1

1-Brom-3-fluor-4-trifluormethoxybenzol



Am Ende der Untersuchung des Brom-Lithium-Austauschs wurde die Umsetzung von 1-Brom-3-fluor-4-trifluormethoxybenzol mit Butyllithium gemessen. Hierzu wurden 24,8 g (0,114 mol) des Aromaten, 8,7 g THF und 78,3 g Toluol in den Reaktor eingefüllt und auf -70°C gekühlt. 50,1 g (0,117 mol) der Butyllithiumlösung wurden in neun Portionen spontan zugegeben. Für die Messungen im Kalorimeter Calo 2310 wurde der Reaktionsansatz entsprechend aufskaliert. Die Reaktortemperatur in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 4.26 gezeigt. Die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen sind in Tabelle 4.24 zusammengefasst.

Tabelle 4.24: Ergebnisse der kalorimetrischen Messung der Umsetzung von 1-Brom-3-fluor-4-trifluormethoxybenzol mit Butyllithium.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	140 ± 5	80 ± 3	44 ± 1
Calo 2310	136 ± 4	82 ± 3	45 ± 1

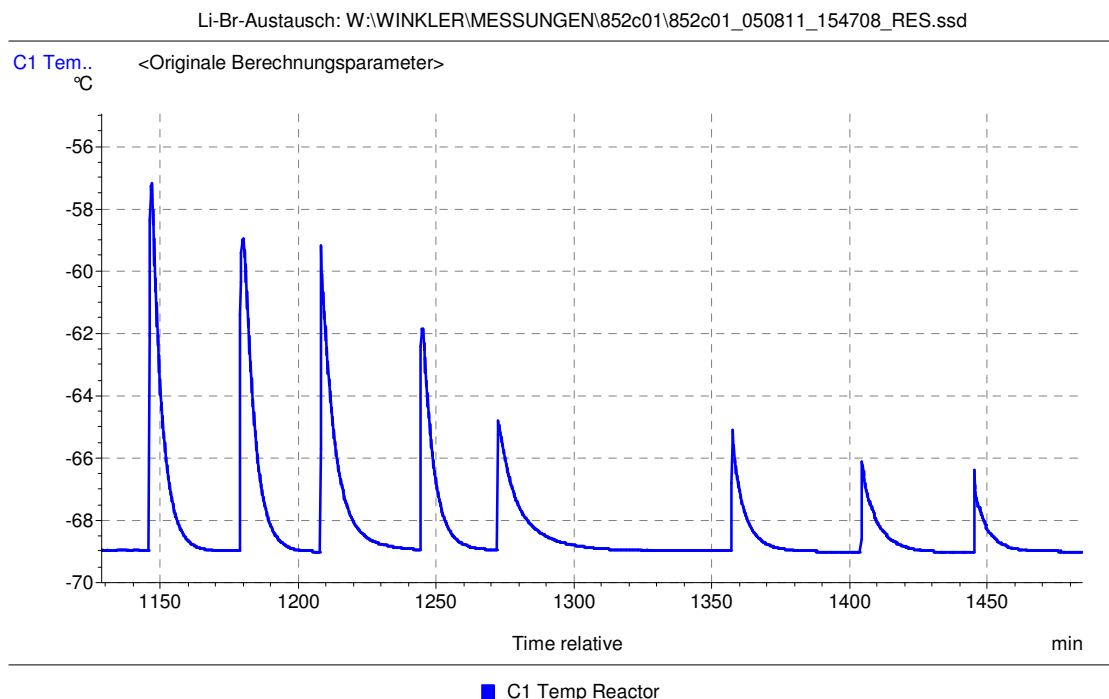
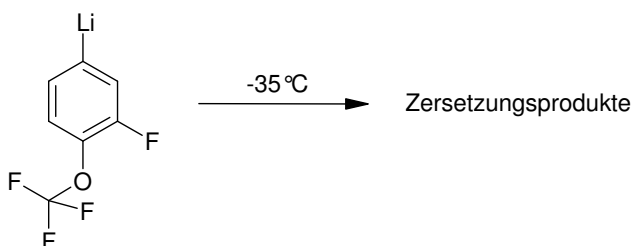


Abb. 4.26: Temperaturverlauf der Reaktion von 1-Brom-3-fluor-4-trifluormethoxybenzol mit Butyllithium im Kalorimeter Calo 2310.

Die Stabilität der entstanden Phenyllithiumverbindung wurde untersucht, indem das Reaktionsgemisch mit einer Temperaturrampe ($0,5 \text{ K min}^{-1}$) auf Raumtemperatur erwärmt wurde.



Ab einer Temperatur von -35°C ist bei diesen Messungen eine Wärmeentwicklung zu erkennen (vgl. Abb. 4.27), die in der Zersetzung von 3-Fluor-4-trifluormethoxyphenyllithium begründet ist. Die Reaktionswärmen und die adiabatische Temperaturerhöhung sind in Tabelle 4.25 aufgelistet.

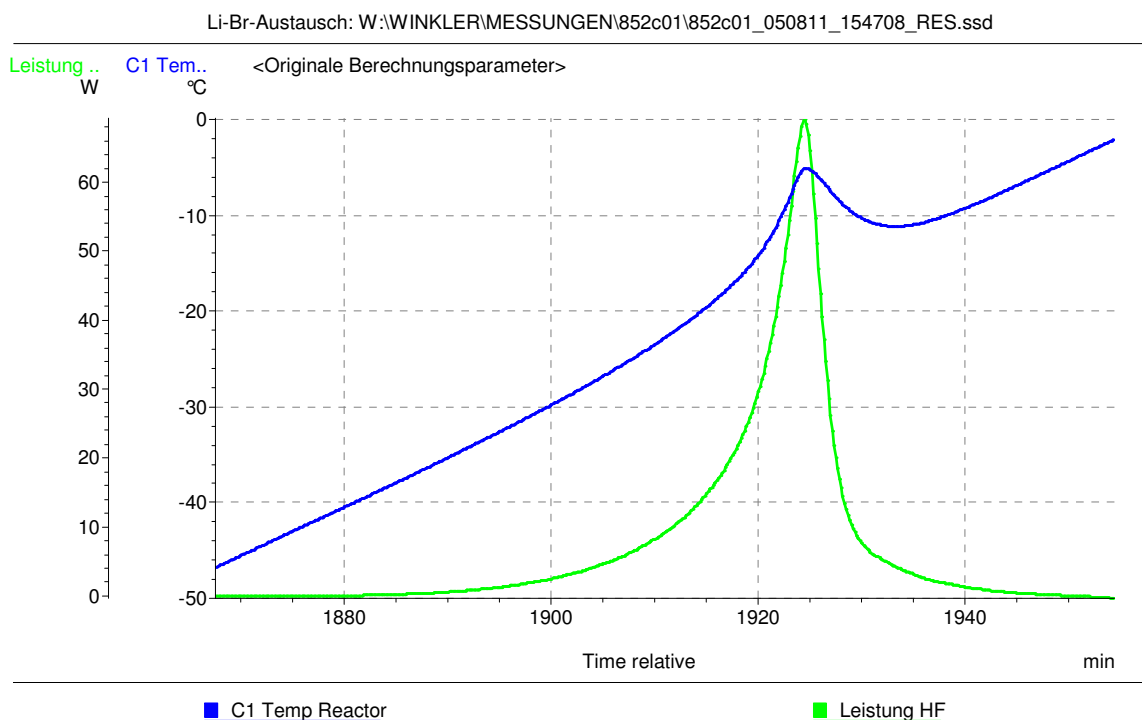


Abb. 4.27: Zersetzung von 3-Fluor-4-trifluormethoxyphenyllithium. Dargestellt sind die Reaktortemperatur (blau) und die nach dem Wärmeflussprinzip bestimmte Leistung (grün).

Tabelle 4.25: Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen der Zersetzung von 3-Fluor-4-trifluor-methoxyphenyllithium.

	$-\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
DMG	166 ± 5	97 ± 3	51 ± 2
Calo 2310	149 ± 5	88 ± 3	46 ± 2

4.2.4 Zusammenfassung der Messungen und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Lithiierungsreaktionen mit Fluoraromaten untersucht: die Deprotonierung mit Hexyllithium, die Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid und der Lithium-Brom-Austausch mit Butyllithium. Die verschiedenen Lithiierungsmittel werden je nach Substitutionsmuster des Aromaten und gewünschter Position der Lithiierung angewendet. Um in ortho-Position zu bereits vorhandenen Fluorsubstitutionen zu lithiieren, können Alkylolithium-Verbindungen (z.B. Hexyllithium) und Lithiumdiisopropylamid (LDA) verwendet werden. LDA wird benutzt, wenn Substituenten vorhanden sind, die mit Hexyllithium eine Austauschreaktion eingehen würden. Des Weiteren kann durch Lithium-Brom-Austausch an Positionen lithiiert werden, die nicht in Nachbarschaft zu einer ortho-dirigierenden Gruppe sind.

Die untersuchten Deprotonierungen mit Hexyllithium verlaufen alle exotherm. Jedoch ist nur ein geringer Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die Reaktionsenthalpie zu erkennen. Die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchung der Deprotonierung mit Hexyllithium sind in Tabelle 4.26 zusammengefasst.

Tabelle 4.26: Ergebnisse der Deprotonierung mit Hexyllithium.

	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
1,2-Difluorbenzol	166 ± 5	121 ± 4	81 ± 3
2,3-Difluorethoxybenzol	158 ± 5	111 ± 4	73 ± 2
4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl	144 ± 5	107 ± 4	71 ± 2

Die Haupttriebkraft aller drei Deprotonierungen ist die Stabilisierung des Übergangszustandes durch das elektronegative Fluoratom in ortho-Position zum deprotonierten Kohlenstoffatom. Da die molaren Reaktionsenthalpien der Deprotonierungen von 1,2-Difluorbenzol und 2,3-Difluorethoxybenzol sich nur relativ wenig unterscheiden ist anzunehmen, dass der negative induktive Effekt des elektronegativen Sauerstoffs und der Mesomerieeffekt durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs sich nahezu ausgleichen. Der Mesomerieeffekt erhöht die CH-Acidität und erleichtert damit die Abspaltung eines Protons und der induktive Effekt stabilisiert den entstehenden Lithiumaromaten. Der induktive Effekt durch einen Phenylrest scheint bei der Deprotonierung von 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl den größten Einfluss auf den

Reaktionsverlauf zu haben. Die freiwerdende Wärme dieser Reaktion liegt deutlich unter der von 1,2-Difluorbenzol.

Vergleicht man die molaren Reaktionsenthalpien der Deprotonierungen mit Hexyllithium und LDA, ist zu erkennen, dass die Reaktionen mit LDA weniger exotherm verlaufen (vgl. Tabelle 4.27). Auch bei den Deprotonierungen mit LDA hat die Stabilisierung des Übergangszustands einen großen Einfluss auf die Triebkraft der Reaktion. Die bei den zwei kalorimetrisch untersuchten Verbindungen unterschiedliche Position des zweiten Fluoratoms am Benzolring hat keinen Einfluss auf die gemessene Reaktionsenthalpie. Die erhaltenen Werte sind unter Einbeziehung des Messfehlers vergleichbar.

Tabelle 4.27: Ergebnisse der Deprotonierung mit LDA.

	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
1-Brom-3,4-difluorbenzol	62 ± 2	106 ± 3	69 ± 2
1-Brom-3,5-difluorbenzol	64 ± 2	109 ± 4	71 ± 2

Die gemessenen Enthalpien für den Lithium-Bromaustausch (vgl. Tabelle 4.28) liegen zwischen denen für die anderen zwei Reaktionswege. Auffällig ist die geringere molare Reaktionsenthalpie bei der Umsetzung von 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol. Elektronegative Fluoratom, die direkt an den Aromaten gebunden sind, haben möglicherweise einen stärkeren Einfluss auf die freiwerdende Reaktionswärme.

Tabelle 4.28: Ergebnisse des Lithium-Brom-Austauschs.

	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol	133 ± 4	90 ± 3	65 ± 2
1-Brom-4-trifluormethoxybenzol	88 ± 3	62 ± 2	41 ± 1
1-Brom-3-fluorbenzol	103 ± 3	63 ± 2	34 ± 1
1-Brom-3-fluor-4-trifluormethoxybenzol	138 ± 5	81 ± 3	44 ± 1

Die Zersetzungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Verbindungen mit Fluor in ortho-Position zum Lithium zersetzen sich intramolekular und die restlichen intermolekular. Eine Ausnahme bildet 4-Trifluormethoxyphenyllithium, bei dem keine Zersetzung in der Temperaturrampe zu erkennen ist.

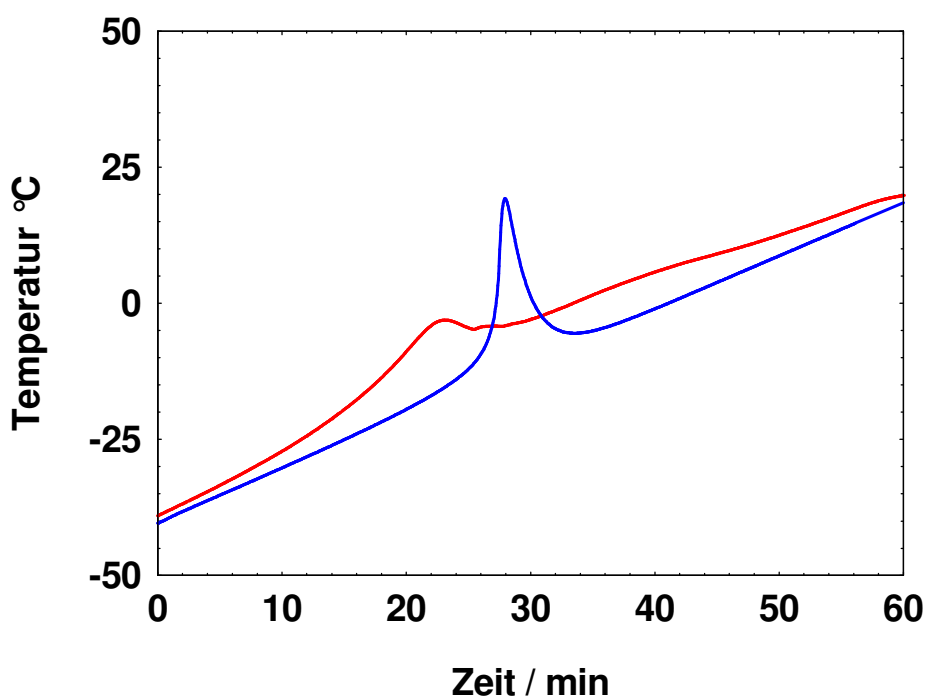


Abb. 4.28: Vergleich der Temperaturverläufe einer intramolekular ablaufenden und einer intermolekular ablaufenden Zersetzungsreaktion. Blau: 2,3-Difluor-4-ethoxyphenyllithium, rot: 3,4,5-Trifluorphenyllithium.

In Abb. 4.28 ist zu erkennen, dass die intramolekulare und die intermolekulare Zersetzung unterschiedlich verlaufen. Beide Stabilitätsprüfungen wurden mit Temperaturrampen von 1 K min^{-1} durchgeführt. Die intramolekulare Zersetzung verlaufen über einen kleineren Zeitraum als die intermolekulare und mit einer höheren

Wärmeproduktionsrate. Jedoch sind in den meisten Fällen keine systematischen Unterschiede in der aus den Messungen erhaltenen Reaktionswärme zu erkennen.

Auffällig bei den intramolekularen Zersetzungen sind die der Lithiumaromaten, die durch die Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid entstanden sind. Das bei der Reaktion entstehende Amin könnte zu einer Stabilisierung der Phenyllithium-Verbindung beitragen. Die Zersetzungsenthalpie von 3-Fluorphenyllithium ist besonders auffällig, da sie mit 42 kJ mol^{-1} im Vergleich zu den anderen Enthalpien sehr niedrig ist. Die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen von intramolekularen und intermolekularen Zersetzungen sind in Tabelle 4.29 und 4.30 zusammengefasst.

Tabelle 4.29: Ergebnisse der Zersetzungsreaktionen, die intramolekular ablaufen.

	Zersetzungs- -beginn / °C	$-\Delta H /$ kJ mol^{-1}	$-\Delta h / \text{kJ kg}^{-1}$	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
2,3-Difluorphenyllithium	-28	216 ± 7	117 ± 4	76 ± 3
2,3-Difluor-4-ethoxyphenyllithium	-34	227 ± 7	120 ± 4	77 ± 3
2,3-Difluor-4-(4'-propyl-bicyclohexyl)phenyllithium	-30	255 ± 8	104 ± 3	68 ± 2
4'-Ethyl-2,3-difluor-biphenyl-4-lithium	-25	234 ± 8	116 ± 4	76 ± 3
2-Brom-4,5-difluorphenyllithium	-20	211 ± 7	77 ± 3	53 ± 2
4-Brom-2,5-difluorphenyllithium	-2	155 ± 5	119 ± 4	75 ± 2

Tabelle 4.30: Ergebnisse der Zersetzungsreaktionen, die intermolekular verlaufen.

	Zersetzungs- beginn / °C	$-\Delta H /$ kJ mol^{-1}	$-\Delta h /$ kJ kg^{-1}	$\Delta T_{ad} / \text{K}$
3,4,5-Trifluorphenyllithium	-40	221 ± 7	147 ± 3	97 ± 3
3-Fluorphenyllithium	-42	40 ± 1	24 ± 1	13 ± 1
3-Fluor-4-trifluor-methoxyphenyllithium	-35	157 ± 5	92 ± 2	48 ± 2

Zusätzlich wurde aus den Temperaturverläufen der Beginn der Zersetzung abgelesen. Der Zersetzungsbeginn bezeichnet die Temperatur, bei der in den verwendeten Kalorimetern die Zersetzung detektiert werden konnte. Hier sind große Unterschiede zwischen den verschiedenen Phenylithiumverbindungen zu erkennen, die aber in keiner Korrelation zu den Zersetzungsenthalpien stehen. Bei der Kinetikauswertung wurde ein Zusammenhang zwischen dem Beginn der Zersetzung und den Arrheniusparametern gefunden. Die Auswertung der Reaktions- und der Zersetzungskinetik wird im nächsten Abschnitt behandelt.

4.3 Thermokinetische Auswertung

Die in Abschnitt 4.2 beschriebenen kalorimetrischen Messungen wurden mit der Software TA-kin¹⁶ kinetisch ausgewertet. Grundlage dieser Berechnungen (vgl. Kapitel 2.1) ist die zeitliche Wärmeentwicklung (Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit). Die weiterhin notwendigen Daten für die Wärmekapazität der Reaktionsmischung und das Wärmeaustauschverhalten wurden mit Hilfe von Literaturdaten (s. Anhang) abgeschätzt bzw. über eine Kalorimetercharakterisierung (vgl. Kapitel 4.1) bestimmt.

Bei den ersten Auswertungen wurde versucht aus einzelnen Reaktionspeaks die kinetischen Parameter zu bestimmen. Hierbei ist der in Kapitel 2.1 beschriebene Kompensationseffekt aufgetreten. Dies soll im Folgenden am Beispiel der Lithiierung von 2,3-Difluorethoxybenzol genauer erläutert werden und die angewendeten Lösungsmöglichkeiten werden an diesem Beispiel vorgestellt.

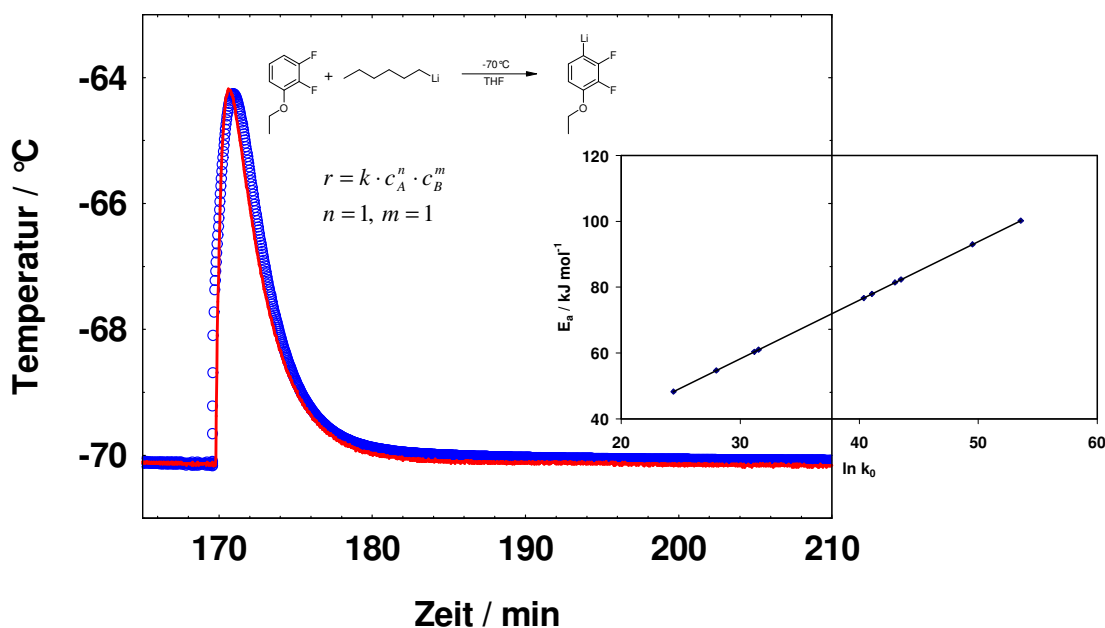


Abb. 4.29: Auswertung eines einzelnen Zugabepeaks der Umsetzung von 2,3-Difluormethoxybenzol mit Hexyllithium. Links: der gemessene (rot) und der simulierte (blau) Temperaturverlauf stimmen sehr gut miteinander überein. Rechts: Mit verschiedenen Wertepaaren konnten vergleichbar gute Übereinstimmungen erzielt werden. Die lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A von dem Arrheniusparameter $\ln k_0$ wird als Kompensationseffekt bezeichnet.

Ein Beispiel für die Kinetikbestimmung eines einzelnen Zugabepeaks ist in Abb. 4.29 (links) gezeigt. Als kinetisches Modell wurden verschiedene Reaktionsordnungen angewendet. Nur die Auswertung mit einer Gesamtreaktionsordnung von zwei ergab eine

Übereinstimmung zwischen gemessener und mit den Ergebnissen simulierter Temperaturkurve. Jedoch ließ sich die Reaktion mit unterschiedlichen Wertepaaren für die Aktivierungsenergie und den Arrheniusfaktor gleich gut anpassen. Die erhaltenen Arrheniusparameter ergeben gegeneinander aufgetragen eine Gerade, die als Kompensationseffekt bekannt ist (vgl. Abb. 4.29, rechts).

Es wurden unterschiedliche Lösungsmöglichkeiten des Kompensationseffekts angewendet. Durch Variation der verwendeten Kalorimeter und den damit unterschiedlichen Randbedingungen (z.B. Wärmeaustauschverhalten) könnte es zu ungleichen Verhalten beim Kompensationseffekt kommen. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass sich eine Häufung der Ergebnisse in einem bestimmten Wertepaarbereich kommt. Der Vergleich von Messungen in den Kalorimetern Calo 2310 und DMG hat keinen derartigen Effekt ergeben, so dass nach diesen Untersuchungen keine Aussage darüber gemacht werden kann, welches die „wahren“ Arrheniusparameter sind. Als weitere Messmethode zur Kinetikbestimmung wurden FTIR-Messungen vorgenommen, die in Kapitel 4.4 genauer beschrieben werden.

In der Literatur wird ein isokinetischer Punkt beschrieben³³. Dieser beschreibt nach Gleichung 4.7, dass bei der Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ ein Schnittpunkt auftreten kann.

$$\ln k_0 = \frac{E_a}{R \cdot T_{iso}} + \ln k_{iso} \quad (4.7)$$

Dieses Phänomen wurde auf eine kinetische Auswertung der Lithiierung von 2,3-Difluorethoxybenzol angewendet, bei der der Kompensationseffekt aufgetreten ist. Hierzu wurden für mehrere bei der kinetischen Auswertung erhaltenen präexponentiellen Faktoren die Geschwindigkeitskonstanten für Temperaturen im Bereich von -70 bis -50 °C berechnet. Der Logarithmus der Geschwindigkeit ist in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur in Abb. 4.30 für vier Wertepaare der Aktivierungsenergie und des Arrheniusparameters aufgetragen.

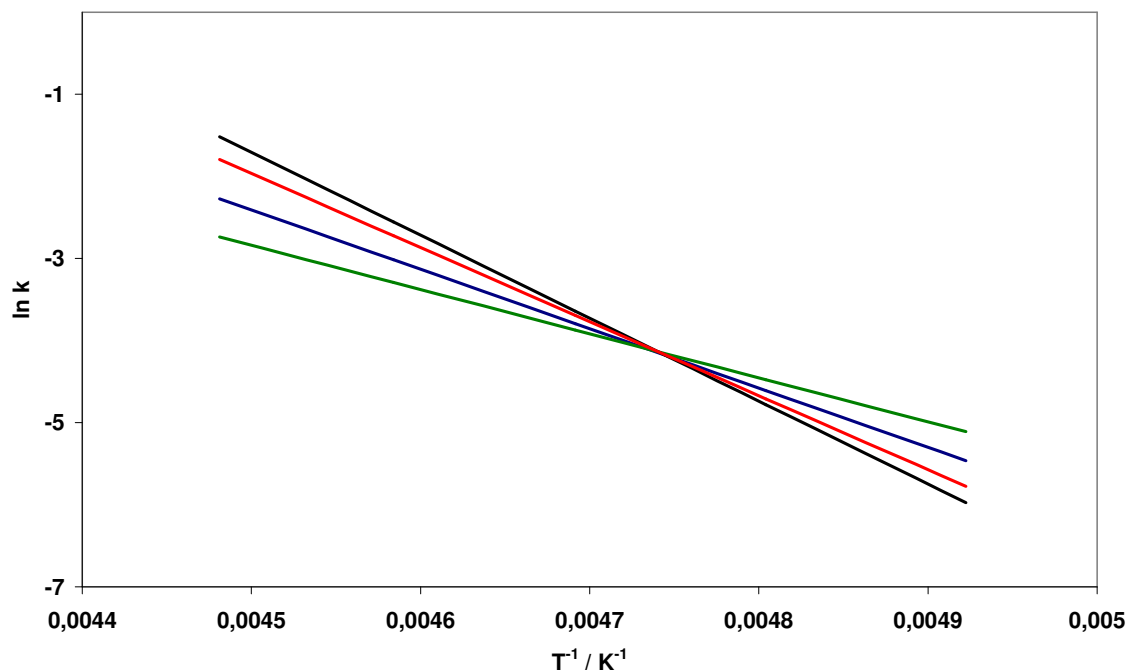


Abb. 4.30: Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen die reziproke Temperatur für die Reaktion von 2,3-Difluorethoxybenzol mit Hexyllithium. Die einzelnen Kurven beschreiben jeweils ein Ergebnis für die Arrheniusparameter, bei deren Bestimmung der Kompensationseffekt aufgetreten ist. Der vorhandene Schnittpunkt beschreibt den isokinetischen Punkt ($1/T_{iso}$, $\ln k_{iso}$).

Da es in diesem Fall nicht möglich ist, aus der Geschwindigkeitskonstante die Aktivierungsenergie zu bestimmen, wurden temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Weiterhin wird in der Literatur³⁴ beschrieben, dass auch bei der Auftragung des Arrheniusfaktors gegen die Aktivierungsenergie ein isokinetischer Punkt gefunden werden kann. Zu diesem Zweck wurde ein weiterer Parameter (Temperatur) bei den Messungen variiert. Die Messungen wurden im Bereich von -75 bis -60 °C durchgeführt. Da schon ab etwa -40 °C der Zersetzungsbereich beginnt, konnten die Messungen nur in diesem relativ kleinen Temperaturbereich durchgeführt werden. Wie in Abb. 4.31 zu erkennen ist, wird ein möglicherweise existenter isokinetischer Punkt von dem vorhandenen Messfehler überlagert.

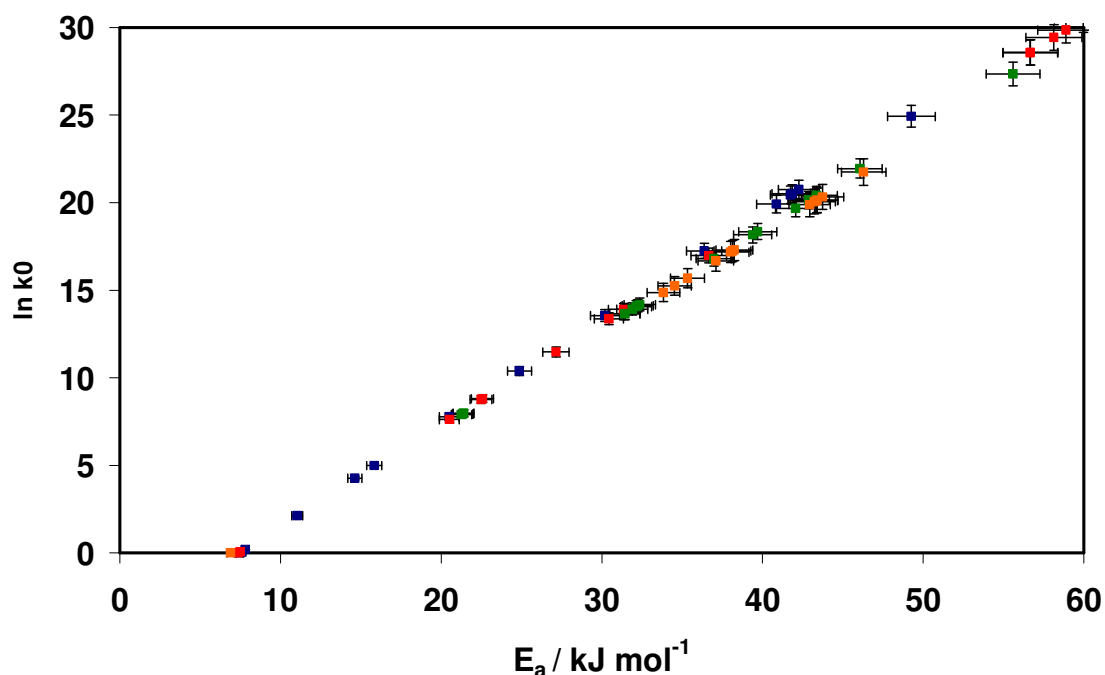


Abb. 4.31: Auftragung der erhaltenen Arrheniusparameter (E_a , $\ln k_0$) der im Temperaturbereich von -75 bis -60 °C vermessenen Lithiierung von 2,3-Difluorethoxybenzol. Blau: -75 °C, rot: -65 °C, grün: -65 °C, orange: -60 °C.

Als weitere Möglichkeit zur Lösung des Kompensationseffekts wurde die mit dem Programm TA-kin durchführbare Overall-Auswertung verwendet. Hierbei können mehrere Messkurven auf einmal ausgewertet werden. Dies führt dazu, dass der Berechnung weniger Freiheitsgrade zur Verfügung stehen, da die erhaltenen Werte auf mehrere Messkurven zutreffen müssen. Die Methode wurde für die Bestimmung der Kinetik der Lithierungsreaktionen benutzt, indem von einer Messung mehrere Zugaben zusammen ausgewertet wurden, was unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen entspricht. Die erste Zugabe wurde nicht mit verwendet, da hier ein erkennbarer Einfluss von Restwasser vorhanden ist. Wie auch bei der Auswertung von einzelnen Zugabepeaks müssen für die Auswertung Startwerte vorgegeben werden.

Im Gegensatz zur Verwendung von einzelnen Peaks tritt bei der Overall-Auswertung der Kompensationseffekt nicht mehr auf. Als Indiz reproduzierbarer Ergebnisse wurde gewertet, wenn die Verwendung der erhaltenen Ergebnisse als Startwerte für eine weitere Auswertung zu vergleichbaren Ergebnissen im gleichen Bereich führt. Dies war beim Auftreten des Kompensationseffekts nicht der Fall. Werden Startwerte gewählt, die unterhalb des Ergebnisses liegen, wandern die Ergebnisse bei weiterer Auswertung gegen null, was kinetisch nicht sinnvoll ist, da die Reaktion dann nicht ablaufen würde. Bei

Verwendung von Startwerten im Bereich des Ergebnisses oder darüber resultieren Ergebnisse, die in der weiteren Auswertung immer im gleichen Bereich liegen.

Veranschaulichen lässt sich das mit Hilfe der in Abb. 2.1 (A) gezeigten Auftragung der Arrheniusparameter in Abhängigkeit von der Fehlerquadratsumme. Das sich in diesem Diagramm ergebene Tal besitzt in diesem Fall nur ein Minimum der Fehlerquadratsumme, welches im Bereich der bestimmten Aktivierungsenergie und des dazugehörigen Arrheniusparameter liegt. Insgesamt hat das Tal einen zu niedrigen Aktivierungsparametern abfallenden Verlauf.

Tabelle 4.31: Ergebnisse der kinetischen Auswertung der Deprotonierung von 2,3-Difluorethoxybenzol. Die Messungen wurden in den Kalorimetern DMG und Calo 2310 durchgeführt.

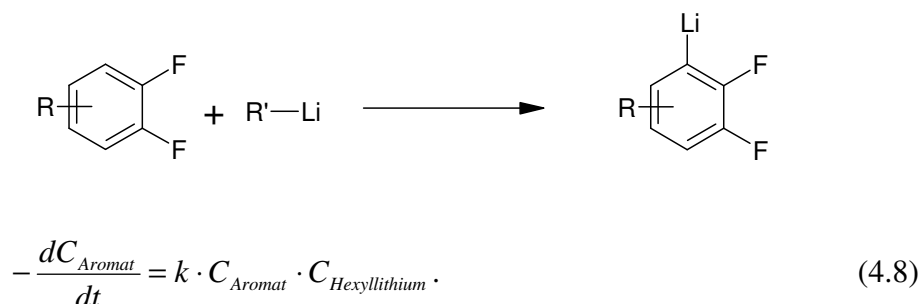
Kalorimeter	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln k_0$
DMG	$42,6 \pm 0,4$	$20,2 \pm 0,2$
Calo 2310	$44,8 \pm 0,5$	$21,9 \pm 0,2$

Die Ergebnisse der kinetischen Auswertung der Umsetzung von 2,3-Difluorethoxybenzol mit Hexyllithium sind für beide verwendeten Kalorimeter vergleichbar (vgl. Tabelle 4.31). Die Aktivierungsparameter der anderen untersuchten Reaktionstypen werden im Folgenden zusammengefasst. Die Messungen wurden auch mit Hilfe der Overall-Auswertung kinetisch ausgewertet.

Im Unterschied zur Bestimmung der Reaktionskinetik trat bei der Bestimmung der Zersetzungskinetik der Kompensationseffekt nicht auf. Diese wurde aus einzelnen Zersetzungspeaks mit dem Programm TA-kin berechnet und wird in den nächsten Abschnitten aufgeführt.

4.3.1 Deprotonierung mit Hexyllithium

Die Auswertung der Reaktionskinetik der Deprotonierung mit Hexyllithium wurde als Overall-Auswertung mit dem Programm TA-kin wie im vorherigen Abschnitt beschrieben durchgeführt. Das kinetische Zeitgesetz wurde mit einer Gesamtreaktionsordnung von zwei angenommen:



Die Auswertung ergab für alle drei Verbindungen (1,2-Difluorbenzol, 2,3-Difluorethoxybenzol und 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Temperaturverlauf. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.32 zusammengefasst.

Tabelle 4.32: Kinetische Daten der Deprotonierungen mit Hexyllithium.

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln k_0 / (\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k(-70^\circ \text{C}) / \text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
1,2-Difluorbenzol	$36,1 \pm 0,4$	$18,3 \pm 0,2$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
2,3-Difluorethoxybenzol	$43,4 \pm 0,4$	$20,9 \pm 0,2$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl	$49,5 \pm 0,5$	$26,3 \pm 0,3$	$4,9 \cdot 10^{-2}$

Mit den erhaltenen kinetischen Daten für die Deprotonierungsreaktionen mit Hexyllithium wurden Umsatzverläufe simuliert. Hierfür wurde eine isotherme Reaktionsführung bei -70°C angenommen. Anhand der in Abb. 4.32 gezeigten Umsatzverläufe sind die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten der Deprotonierungsreaktionen zu erkennen.

Im Vergleich zum unsubstituierten 1,2-Difluorbenzol ist anzunehmen, dass der –I-Effekt der Ethoxygruppe einen größeren Einfluss auf die kinetischen Parameter hat als der –I-

Effekt der Phenylgruppe. Die Geschwindigkeitskonstanten der Deprotonierungen von 1,2-Difluorbenzol und 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl sind annähernd gleich.

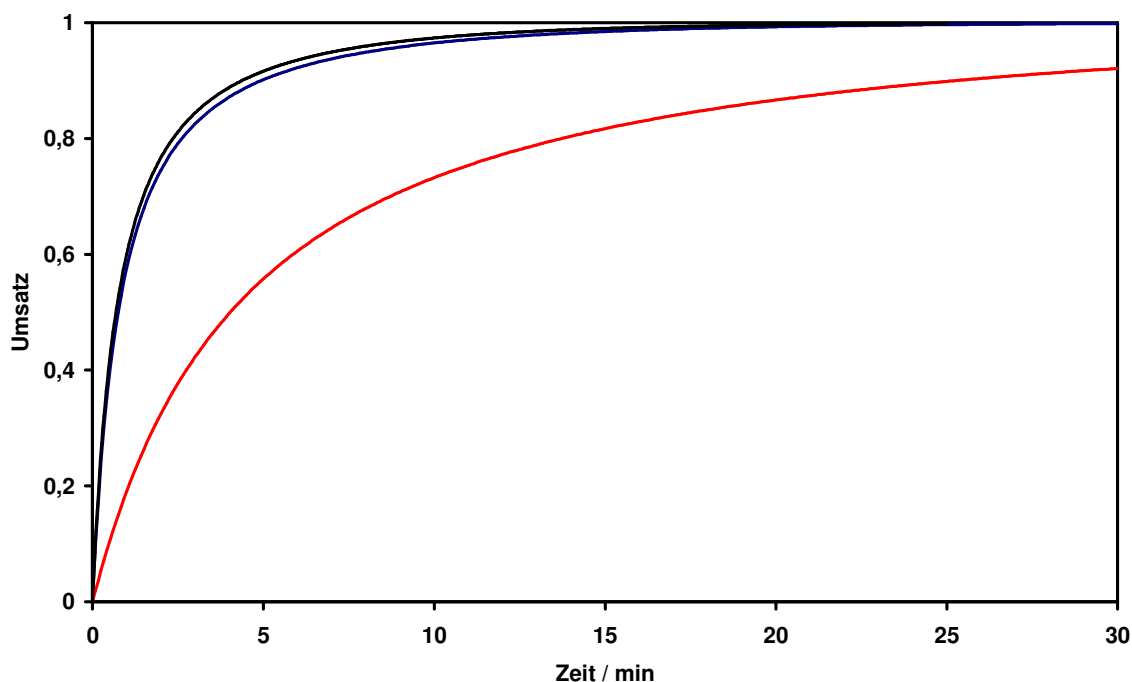
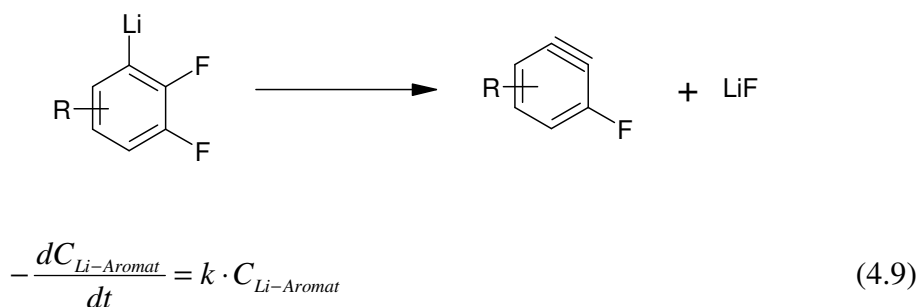


Abb. 4.32: Umsatz-Zeit-Verläufe der Deprotonierungsreaktionen mit Hexyllithium bei -70 °C. Blau: 1,2-Difluorbenzol, schwarz: 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl und rot: 2,3-Difluorethoxybenzol. Die Lithiierungen von 1,2-Difluorbenzol und 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl erreichen bereits nach etwa fünf Minuten 90 % Umsatz und die Umsetzung von 2,3-Difluorethoxybenzol erreicht erst nach etwa 25 Minuten 90 % Umsatz.

Die Zersetzungsreaktionen der gebildeten Lithiumaromaten wurden mit einem kinetischen Modell erster Ordnung ausgewertet:



Um die Temperaturrampe, der die Reaktionsmischung unterzogen wurde, zu simulieren, musste im Programm TA-kin zusätzlich noch die Aufheizgeschwindigkeit β angegeben werden. Die Ergebnisse der kinetischen Auswertung werden in Tabelle 4.33 wiedergegeben.

Tabelle 4.33: Ergebnisse der kinetische Auswertung der Zersetzungsreaktion der Phenyllithiumverbindungen, die bei der Deprotonierung mit Hexyllithium gebildet wurden.

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln k_0 / (\text{s}^{-1})$	$k(-20\text{ °C}) / \text{s}^{-1}$
2,3-Difluorphenyllithium	$107,7 \pm 1,1$	$42,8 \pm 0,4$	$2,32 \cdot 10^{-4}$
2,3-Difluor-4-ethoxyphenyllithium	$109,6 \pm 1,1$	$43,1 \pm 0,4$	$1,27 \cdot 10^{-4}$
2,3-Difluoro-4-(4'-propylbicyclohexyl)phenyllithium	$116,7 \pm 1,2$	$47,7 \pm 0,5$	$4,33 \cdot 10^{-4}$
4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl-4-lithium	$119,1 \pm 1,2$	$46,9 \pm 0,5$	$6,22 \cdot 10^{-5}$

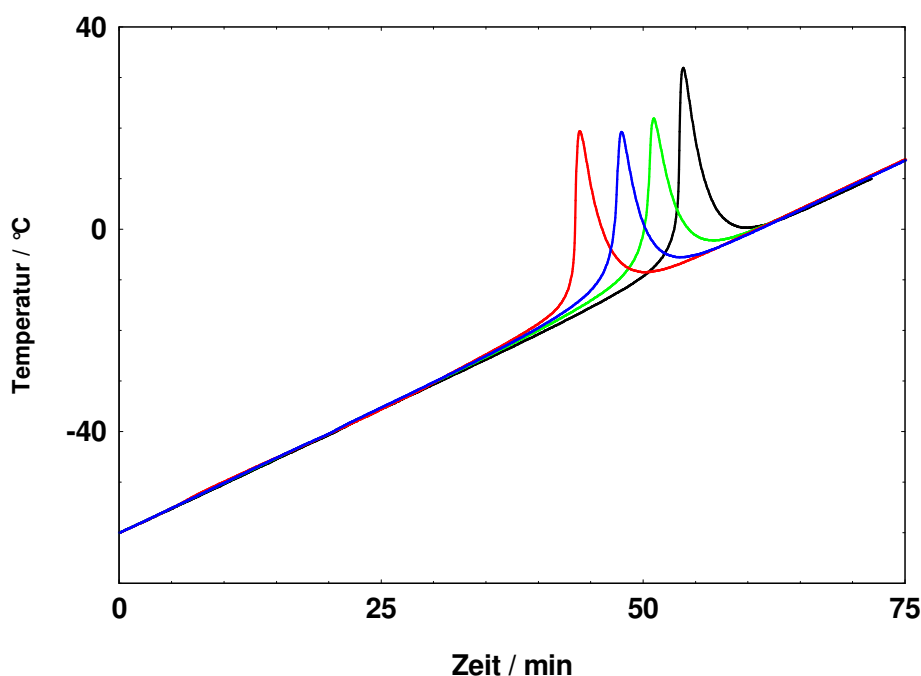


Abb. 4.33: Zersetzungsverläufe der Phenyllithiumverbindungen, die bei der Reaktion mit Hexyllithium gebildet wurden. Rot: 2,3-Difluorphenyllithium, blau: 2,3-Difluor-4-ethoxyphenyllithium, grün: 2,3-Difluoro-4-(4'-propylbicyclohexyl)phenyllithium, schwarz: 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl-4-lithium.

Die errechneten Aktivierungsenergie, Arrheniusfaktoren und Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich nur im geringen Maße. Jedoch spiegeln sich die unterschiedlichen Temperaturen bei denen die Zersetzungen beginnen (vgl. Abb. 4.33) in den Aktivierungsenergien und den Geschwindigkeitskonstanten wieder. Substituenten, die durch induktive Effekte die negative Ladung des intermediär auftretenden „Arylanions“ zu stabilisieren vermögen, vermindern die Tendenz zur Halogenabspaltung.³⁵

4.3.2 Deprotonierung mit LDA

Die kinetische Auswertung der Deprotonierungsreaktionen mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) wurde analog der Bestimmung kinetischer Daten der Deprotonierung mit Hexyllithium durchgeführt. Die Berechnungen konnten für die Reaktion von 1-Brom-3,4-difluorbenzol erfolgreich durchgeführt werden.

Tabelle 4.34: Kinetische Daten der Deprotonierung mit LDA.

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln k_0 / (\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k(-70^\circ \text{C}) / \text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
1-Brom-3,4-difluorbenzol	$87,6 \pm 0,9$	$48,7 \pm 0,5$	$(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$

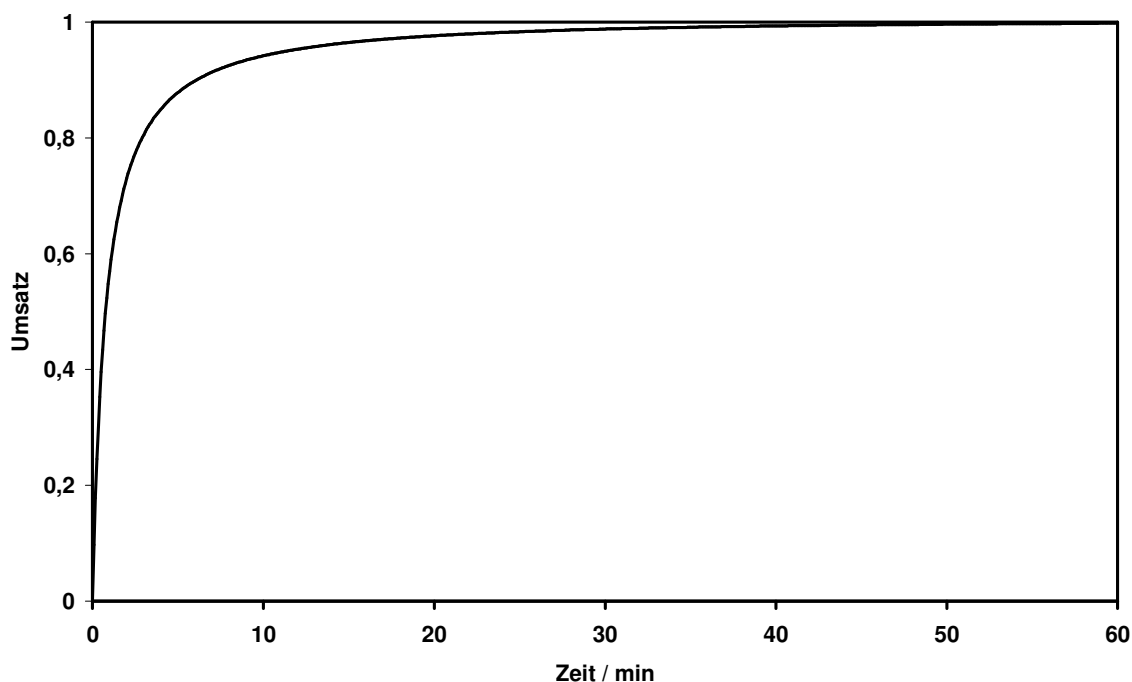


Abb. 4.34: Umsatzverlauf der Reaktion von 1-Brom-3,4-difluorbenzol mit LDA. Die Simulation wurde für eine isotherme Betriebsweise bei -70°C durchgeführt.

Die Zersetzung der gebildeten Lithiumaromaten wurde für 2-Brom-5,6-difluorphenyllithium und 2-Brom-4,6-difluorphenyllithium kinetisch ausgewertet. Die kinetischen Daten der Zersetzungsreaktionen sind in Tabelle 4.35 wiedergegeben.

Tabelle 4.35: Aktivierungsenergie, Arrheniusfaktor und Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung der bei der Deprotonierung mit LDA gebildeten Lithiumaromaten.

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln k_0 / (\text{s}^{-1})$	$k(-20\text{ °C}) / \text{s}^{-1}$
2-Brom-5,6-difluorphenyllithium	$43,8 \pm 0,4$	$18,1 \pm 0,2$	$6,65 \cdot 10^{-2}$
2-Brom-4,6-difluorphenyllithium	$96,6 \pm 1,0$	$32,8 \pm 0,3$	$2,05 \cdot 10^{-6}$

In Abb. 4.35 sind die Zersetzungsverläufe der beiden Phenyllithiumverbindungen gezeigt. Die in dieser Abbildung erkennbaren Unterschiede im Ablauf der Zersetzung zeigen sich auch in den erhalten kinetischen Daten. Zwar sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Temperatur des Hauptumsatzes (T_{max}) vergleichbar, jedoch ist die Aktivierungsenergie der Zersetzung von 4-Brom-2,5-difluorphenyllithium mehr als doppelt so hoch wie die der Zersetzung von 2-Brom-4,5-difluorphenyllithium. Dies deutet daraufhin, dass die Position der zweiten Fluorsubstitution einen merklichen Einfluss auf die Stabilität des Lithiumaromaten hat.

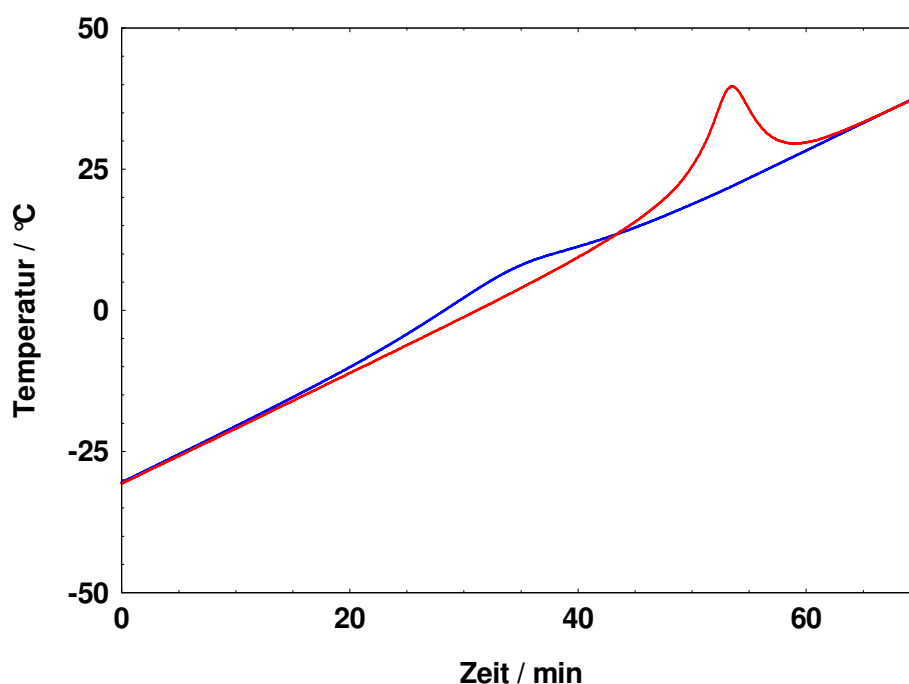


Abb. 4.35: Zersetzungsverläufe der mit LDA durchgeführten Deprotonierungen. Blau: 2-Brom-5,6-difluorphenyllithium, rot: 2-Brom-4,6-difluorphenyllithium.

4.3.3 Metall-Halogen-Austausch mit Butyllithium

Unter Anwendung der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Kinetikauswertung wurde auch der Metall-Halogen-Austausch mit Butyllithium ausgewertet. Es wurde ein Zeitgesetz zweiter Ordnung zugrunde gelegt, wobei die Teilordnung der jeweiligen Edukte eins beträgt. Wie auch bei den vorangegangenen Berechnungen der Reaktionskinetik konnte der Kompensationseffekt durch die Benutzung der Overall-Auswertung umgangen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.36 zusammengefasst und die mit den erhaltenen Daten simulierten Umsatzverläufe in Abb. 4.36 gezeigt.

Tabelle 4.36: Kinetische Daten des Halogen-Metallaustausches.

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln k_0 / (\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k(-70\text{ °C}) / \text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol	$66,8 \pm 0,7$	$34,7 \pm 0,3$	$(7,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
1-Brom-4-trifluormethoxybenzol	$65,0 \pm 0,7$	$31,0 \pm 0,3$	$(5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
1-Brom-3-fluorbenzol	$70,5 \pm 0,7$	$37,7 \pm 0,4$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
1-Brom-3-fluor-4-trifluormethoxybenzol	$66,8 \pm 0,7$	$35,3 \pm 0,4$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$

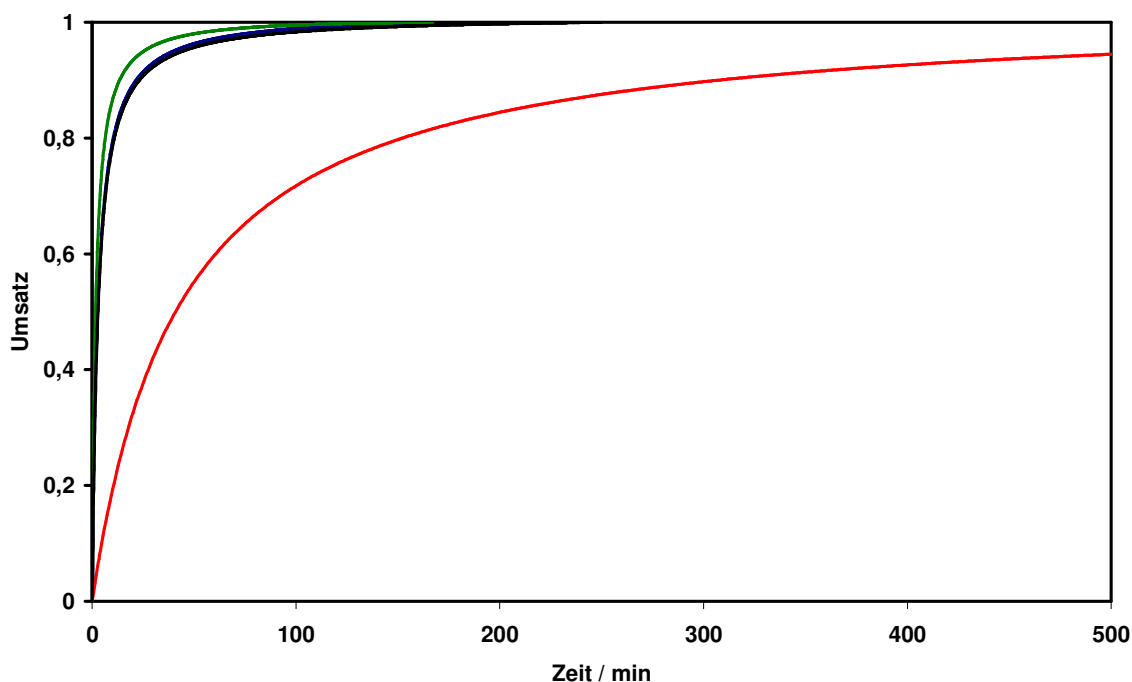


Abb. 4.36: Umsatzverläufe des Halogen-Metall-Austausches. Diese wurden unter Annahme eines isothermen Verlaufes bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit den erhaltenen kinetischen Daten bestimmt. Blau: 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol, rot: 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol, grün: 1-Brom-3-fluorbenzol, schwarz: 1-Brom-3-fluor-4-trifluormethoxybenzol. Der Umsatz der Umsetzung von 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol mit Butyllithium erreicht erst nach etwa 310 Minuten 90 %.

Die kinetischen Daten der Reaktionen von 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol, 1-Brom-3-fluorbenzol, 1-Brom-3-fluor-4-trifluormethoxybenzol mit Butyllithium sind miteinander vergleichbar, was auch aus den simulierten Umsatzverläufen ersichtlich ist. Die Umsetzung von 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol verläuft wesentlich langsamer. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Vorhandensein von Fluor am Benzolring einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Die Zersetzungsreaktionen wurden mit einem kinetischen Modell erster Ordnung ausgewertet. Der bei der Umsetzung von 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol mit Butyllithium gebildete Lithiumaromat zeigt im untersuchten Temperaturbereich keine Zersetzung. Die erhaltenen kinetischen Daten sind in Tabelle 4.37 zusammengefasst und die Zersetzungsverläufe in Abb. 4.37 wiedergegeben.

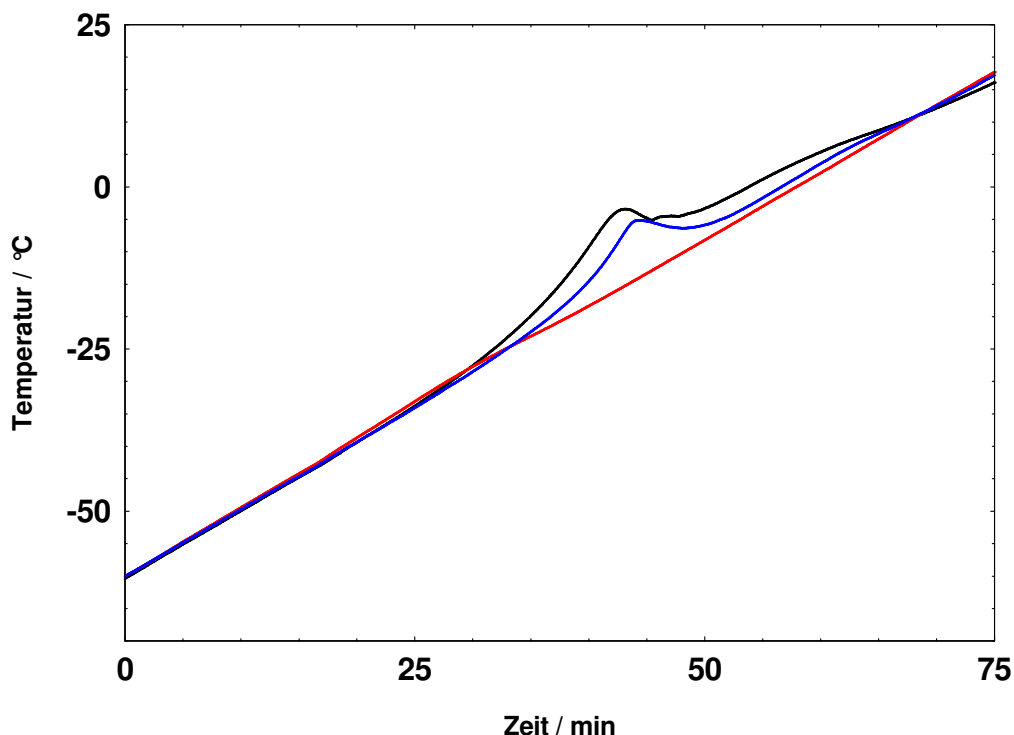


Abbildung 4.37: Zersetzungsverläufe der beim Lithium-Brom-Austausch gebildeten Lithiumaromaten. Schwarz: 3,4,5-Trifluorphenyllithium, blau: 3-Fluor-4-Trifluormethoxyphenyllithium, rot: 3-Fluorphenyllithium.

Tabelle 4.37: Ergebnisse der kinetischen Auswertung der Zersetzung von Phenyllithium-Verbindungen, die durch Lithium-Brom-Austausch hergestellt wurden.

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln k_0 / (\text{s}^{-1})$	$k(-20\text{ °C}) / \text{s}^{-1}$
3,4,5-Trifluorphenyllithium	$48,0 \pm 0,5$	$15,5 \pm 0,2$	$6,72 \cdot 10^{-4}$
3-Fluorphenyllithium	$50,6 \pm 0,5$	$18,8 \pm 0,2$	$5,29 \cdot 10^{-3}$
3-Fluor-4-trifluormethoxyphenyllithium	$146,8 \pm 1,5$	$70,5 \pm 0,7$	2,13

Die Temperaturverläufe der Zersetzung, die in allen drei Fällen intermolekular abläuft, erstrecken sich über einen vergleichsweise großen Temperaturbereich von -40 bis 10 °C. Auffällig ist der ausgeprägte Zersetzungspeak von 3-Fluorphenyllithium. Der Vergleich mit den beiden anderen Zersetzungen weist darauf hin, dass die Trifluormethoxygruppe größere destabilisierende Eigenschaften auf die Phenyllithium-Verbindung hat als die Fluorsubstitution.

4.4 Überprüfung der Kinetik mittels FTIR

Ergänzend zu den thermokinetischen Auswertungen sollte die Kinetik der Metallierungsreaktionen mit Hilfe der online-IR-Spektroskopie bestimmt werden. Diese Kinetikauswertung basiert auf einer anderen Messmethode und ist damit völlig unabhängig von den Grundlagen der Thermokinetik. Daher sollte sie in dieser Arbeit zur Überprüfung der Kinetik genutzt werden, die aus den kalorimetrischen Daten bestimmt wurde.

Die Reaktionsverfolgung mit der FTIR-Spektroskopie wurde für die Deprotonierung mit Hexyllithium durchgeführt. Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} und 32 Scans aufgenommen. Mit dieser verringerten Auflösung ist es möglich sehr schnelle Reaktionen zu verfolgen, da alle 30 Sekunden ein Spektrum erstellt werden kann.

Um die Umsetzung von 2,3-Difluorethoxybenzol mit Hexyllithium zu untersuchen, wurden 10,8 g (0,068 mol) 2,3-Difluorethoxybenzol und 98,0 g THF in den Doppelmantelreaktor eingewogen, der zusätzlich mit der FTIR-Sonde ausgestattet ist. Nachdem die Reaktionstemperatur von -65 °C erreicht und eine Kalibrierung durchgeführt wurde, wurde die Aufnahme der IR-Spektren gestartet. Daraufhin wurden 21,0 g (0,075 mol) Hexyllithiumlösung in sechs Portionen zugegeben. Der aus der IR-Reaktionsverfolgung resultierende 3-dimensionale Spektrenverlauf ist in Abb. 4.38 dargestellt.

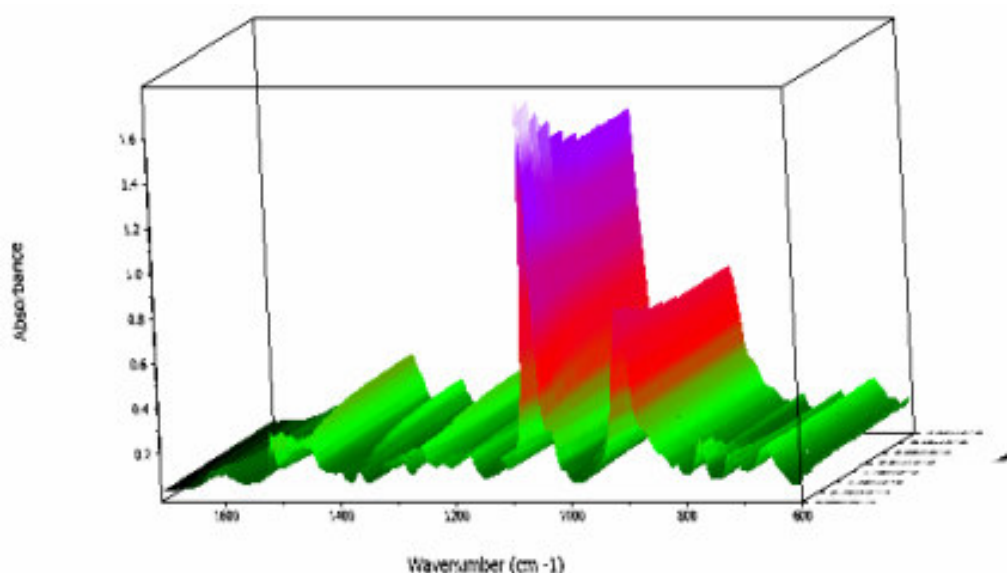


Abb. 4.38: Mit Hilfe der IR-Spektroskopie aufgenommener Reaktionsverlauf der Reaktion von 2,3-Difluorethoxybenzol mit Hexyllithium.

Aus den ansteigenden bzw. abfallenden Bandenverläufen lassen sich Profile berechnen, die dem relativen Umsatzverlauf entsprechen. Die in Abb. 4.39 gezeigten Profile sind aus den Banden bei 1516 cm^{-1} (rot) und 1378 cm^{-1} (blau) berechnet worden. Das abnehmende Profil (rot) entspricht einer aromatischen C-H-Schwingung und kann dem Edukt zugeordnet werden. Die zunehmende Bande (blau) stellt eine C-Li-Schwingung dar und kann dem Produkt zugeordnet werden.

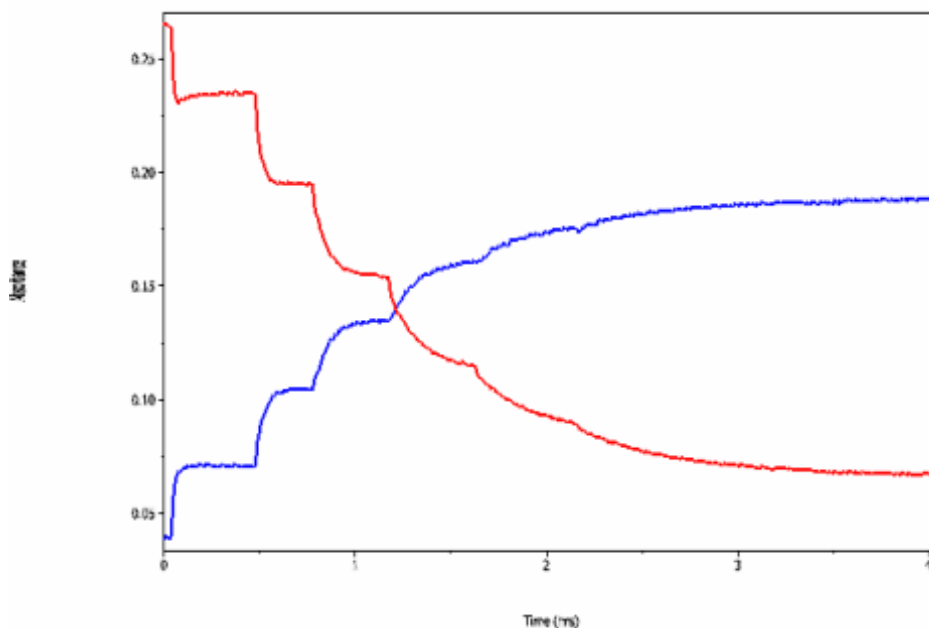
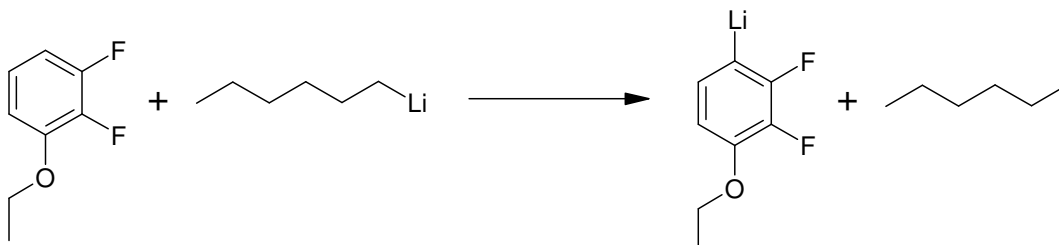


Abb. 4.39: Profile der Banden bei 1516 cm^{-1} (rot) und 1378 cm^{-1} (blau). Das abnehmende Profil (C-H-Schwingung) entspricht der relativen Eduktkonzentration und das zunehmende Profil der relativen Produktkonzentration.

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben kann durch Linearisierung des kinetischen Zeitgesetzes die Reaktionskinetik bestimmt werden. Das Zeitgesetz für die Lithiierung von 2,3-Difluor-ethoxybenzol lautet:



$$-\frac{dC_{\text{Aromat}}}{dt} = k \cdot C_{\text{Aromat}} \cdot C_{\text{Hexyllithium}} \quad (4.10)$$

Die Reaktion ist sowohl bezüglich 2,3-Difluorethoxybenzol als auch bezüglich Hexyllithium von erster Ordnung. Die Integration des Zeitgesetzes ergibt:

$$\ln \frac{C_{\text{Aromat}} \cdot C_{\text{Hexyllithium},0}}{C_{\text{Hexyllithium}} \cdot C_{\text{Aromat},0}} = (C_{\text{Aromat},0} - C_{\text{Hexyllithium},0}) \cdot k \cdot t. \quad (4.11)$$

Trägt man $\lg \frac{C_{\text{Aromat}}}{C_{\text{Hexyllithium}}}$ gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade mit dem Anstieg

$(C_{\text{Aromat},0} - C_{\text{Hexyllithium},0}) \cdot \frac{k}{2,303}$. Für die Auftragung wurden aus den Profilen die

Konzentration von 2,3-Difluorethoxybenzol und Hexyllithium berechnet. Für die untersuchte Deprotonierungsreaktion konnte unter Anwendung des oben vorgestellten Zeitgesetzes zweiter Ordnung die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden (vgl. Abb. 4.40).

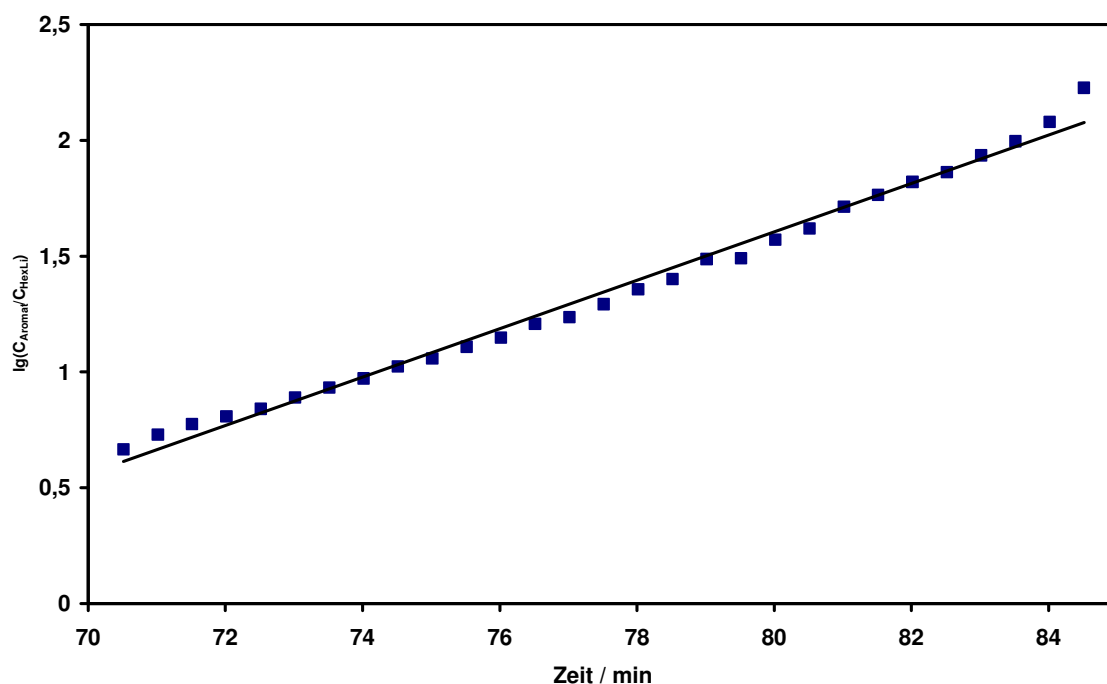


Abb. 4.40: Linearisierte Darstellung des Reaktionsverlaufs der Deprotonierung von 2,3-Difluorethoxybenzol. Die zugrunde liegenden Eduktkonzentrationen wurden aus dem Absorptions-Zeit-Profil der Bande bei 1516 cm^{-1} berechnet.

Ausgewertet wurden die Banden bei 1516 und 1378 cm^{-1} . Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.38 aufgeführt und werden mit der über eine thermokinetische Auswertung bestimmten Geschwindigkeitskonstante verglichen. Die

Größenordnung der aus FTIR-Messungen bestimmten Geschwindigkeitskonstante stimmt mit der thermokinetisch erhaltenen überein.

Tabelle 4.38: Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von 2,3-Difluorethoxybenzol mit Hexyllithium. Berechnet wurden die Konstanten aus FTIR-Messungen zur Reaktionsverfolgung und thermokinetischen Methoden.

	FTIR (1516 cm ⁻¹)	FTIR (1378 cm ⁻¹)	Thermokinetische Auswertung
$k(-65\text{ °C}) / \text{l}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$5,61 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$

Des Weiteren konnte die Auswertung der Deprotonierung von 1,2-Difluorbenzol und von 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl sowie die Auswertung der dazugehörigen Zersetzungsreaktionen nicht durchgeführt werden, da diese Reaktionen zu schnell ablaufen. Es waren zu wenige Datenpunkte für eine Berechnung der Kinetik vorhanden, weil nur alle 30 Sekunden ein Spektrum aufgenommen werden kann. Dies hat apparative Gründe: Um ein gutes Signal-Rauschen-Verhältnis zu erhalten muss eine bestimmte Anzahl von Scans durchgeführt werden.

4.5 GC-MS-Untersuchungen

Um den angenommen Mechanismus der Zersetzung zu bestätigen und Zersetzungsprodukte zu identifizieren, wurde mit dem Reaktionsgemisch nach der Temperaturrampe GC-MS-Messungen vorgenommen. Hierfür wurden zwei Verbindungen ausgewählt: als Beispiel für eine intramolekulare Zersetzung 2,3-Difluorphenyllithium und für eine intermolekulare Zersetzung 3-Fluor-4-trifluor-methoxyphenyllithium.

Die Messungen wurden wie in Kapitel 3 beschrieben durchgeführt. Wie in Abb. 4.41 zu erkennen ist, entsteht bei den Reaktionen, die auf die Abspaltung von Lithiumfluorid folgen, eine Vielzahl von Produkten. Das bei der Zersetzung entstehende Arin ist sehr reaktiv und wird von Nucleophilen abgefangen. Die mit Hilfe der GC-MS identifizierten Massenpeaks lassen sich aber nicht eindeutig einem Folgeprodukt zuordnen. Das in Abb. 4.41 gezeigte Massenspektrum mit einem Radikal-Kation der Masse 377 könnte das Produkt aus vier Arinen sein und bestätigt die hohe Reaktivität von Arinen.

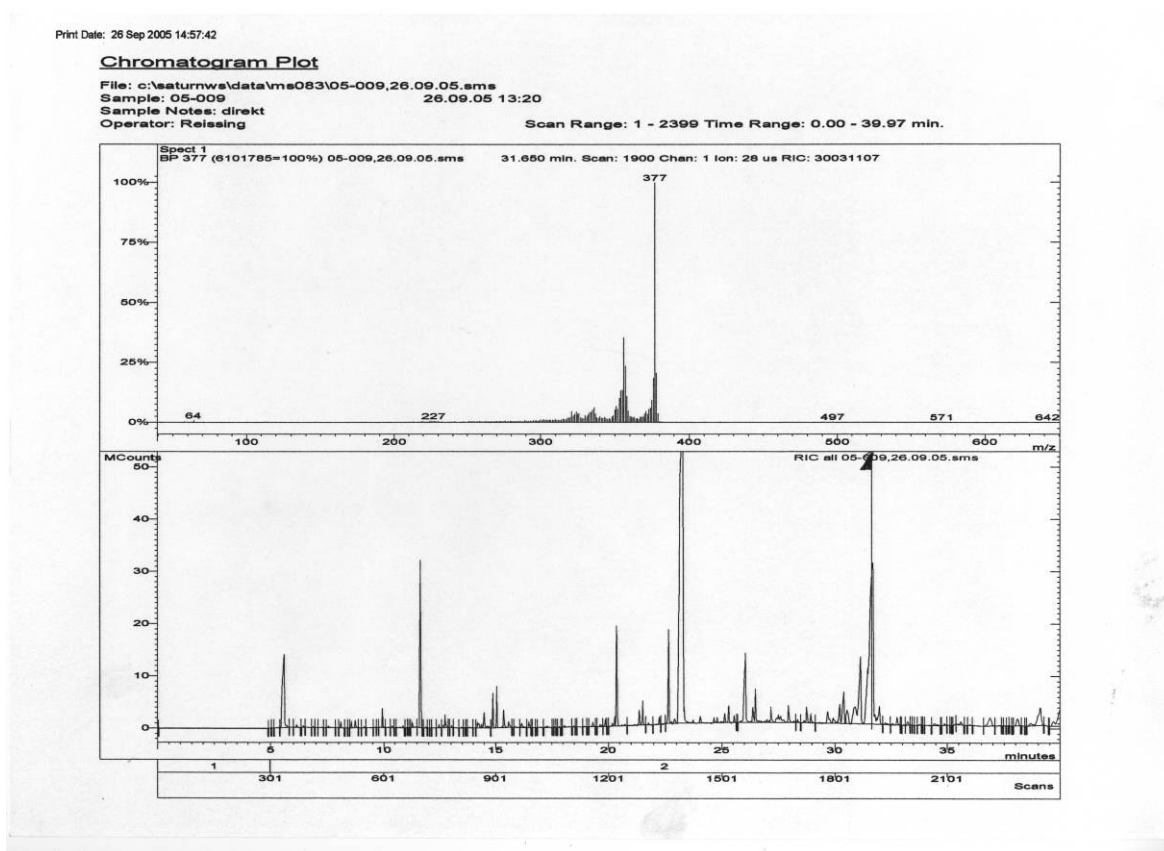


Abb. 4.41: GC-MS-Spektrum des Reaktionsgemisches nach der Zersetzung von 2,3-Difluorphenyllithium. Der obere Teil der Abbildung zeigt das Massenspektrum des Peaks bei 31,65 min.

Das Chromatogramm der Reaktionsmischung nach der Zersetzung von 3-Fluor-4-trifluor-methoxyphenyllithium zeigt noch eine größere Zahl von Folgeprodukten (vgl. Abb. 4.42), die aber auch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das Vorhandensein von sehr hohen Molekülmassen weist auf den angenommenen intermolekularen Mechanismus hin, der zu makromolekularen Verbindungen führt.

Print Date: 26 Sep 2005 14:33:48

Chromatogram Plot

File: c:\searunwa\data\ms083\05-008,26.09.05.sms
 Sample: 05-008
 Sample Notes: 1+1 mit THF
 Operator: Reising

Scan Range: 1 - 2399 Time Range: 0.00 - 39.97 min.

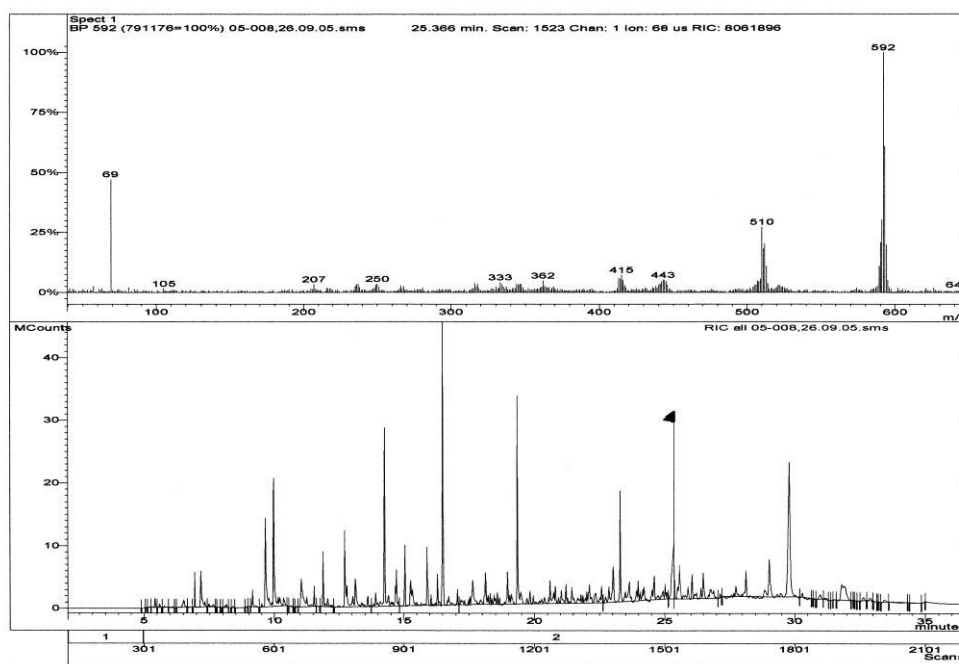


Abb. 4.42: GC-MS-Spektrum des Reaktionsgemisches nach der Zersetzung von 3-Fluor-4-trifluor-methoxyphenyllithium. Der obere Teil der Abbildung zeigt das Massenspektrum des Peaks bei 25,37 min.

5 Sicherheitstechnische Bewertung

Wenn ein Stoff oder ein Stoffgemisch durch eine Temperaturerhöhung, z.B. als Folge eines Kühlmittelausfalls, ein Temperaturniveau erreicht, bei dem eine exotherme Reaktion einsetzt, die sich durch die Temperaturerhöhung beschleunigt, kann es zu einer gefährlichen Wärmeentwicklung kommen. Die entwickelte Wärme kann von einem bestimmten Zeitpunkt an nicht mehr an die Umgebung abgegeben oder von dem vorhandenen Kühlsystem aufgenommen werden, so dass die Temperatur unkontrolliert immer schneller ansteigt.

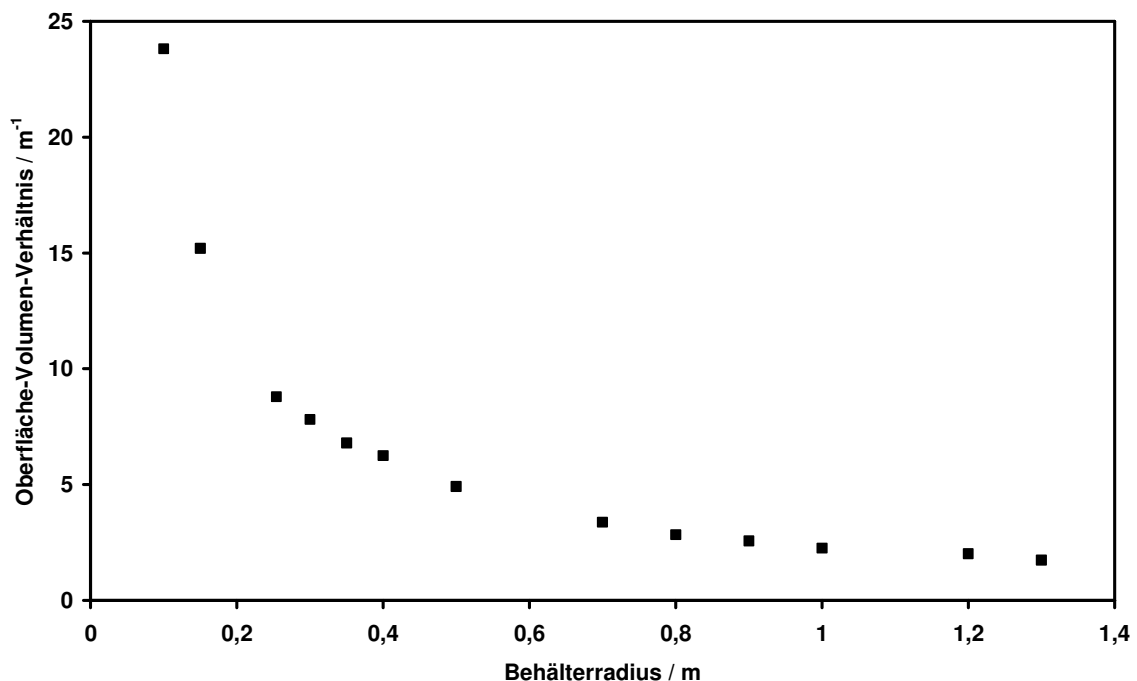


Abb. 5.1: Vergleich des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses in Abhängigkeit vom Behälterradius für zylindrische Reaktoren.

Die Fähigkeit zu einer exothermen Zersetzungsreaktion wird bei der Entwicklung im Labormaßstab oft nur unzureichend erkannt, da die freigesetzte Wärme über die Austauschflächen der Labor-Apparatur ausreichend abgeführt werden kann und somit ein sich selbst beschleunigender Temperaturanstieg nicht beobachtet wird. Beim Übergang zu größeren Apparaturen ändert sich das Reaktorvolumen und damit die insgesamt freiwerdende Reaktionswärme mit der dritten Potenz, die für die Wärmeabfuhr zur Verfügung stehende Oberfläche aber nur mit der zweiten Potenz des Radius des

Reaktionsgefäßes (vgl. Abb. 5.1). Die Gefahr einer durchgehenden Zersetzung wird also mit wachsender Masse ständig größer.

Besonders bei den in dieser Arbeit untersuchten Tieftemperatur-Metallierungsreaktionen ist ein genaues Verständnis des Zersetzungsverhaltens wichtig, da der Beginn der Zersetzung unterhalb der Umgebungstemperatur liegt und deshalb leicht bei einem Kühlausfall erreicht wird. Für eine sichere Durchführung dieses Reaktionstyps sind Kenntnisse zur Reaktionskinetik sehr hilfreich. Die aus reaktionskalorimetrischen Messungen bestimmten kinetischen Daten der gewünschten Reaktion und der unerwünschten Zersetzung können zur sicherheitstechnischen Beurteilung dieser Metallierungsreaktionen verwendet werden. Am Beispiel der Lithiierung von 1,2-Difluorbenzol wurden mit Hilfe der kinetischen Größen adiabatische Temperaturverläufe im Pannenfall simuliert und daraus Grenzwerte für eine sichere Verfahrensdurchführung abgeleitet.

Die kinetische Auswertung erfolgte wie im vorangegangenen Kapitel vorgestellt mittels einer Globalanalyse nach einem Modell zweiter Ordnung und die Zersetzungsreaktion wurde an ein Reaktionsmodell erster Ordnung angepasst. Die Auswertung mit TA-kin ergab die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Resultate. Mit Hilfe dieser Reaktionsgrößen ist eine Betrachtung der thermischen Stabilität des Reaktionsgemisches bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen möglich.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Bildungs- und Zersetzungsreaktion von 2,3-Difluorphenyllithium.

	Reaktionsenthalpie / kJ mol ⁻¹	Aktivierungsenergie / kJ mol ⁻¹	Arrheniusfaktor
Bildungsreaktion	-166	36	18
Zersetzungsreaktion	-216	108	43

Die zur kinetischen Auswertung verwendeten reaktionskalorimetrischen Messkurven wurden im isoperibolen Modus erhalten. D. h., neben der Wärmefreisetzung durch exotherme Reaktionen erfolgt eine Wärmeabfuhr über das Wärmeträgermedium des Kalorimeters. Im Blick auf die Tatsache, dass bei einem Scale-up die Wärmeabfuhrmöglichkeiten immer schlechter werden und im Sinne einer worst-case-Betrachtung sollen im Folgenden die adiabatischen Temperaturverläufe betrachtet werden. Hier erfolgt keine Wärmeabfuhr, die gesamte Reaktionswärme wird im Sinne einer sich selbst beschleunigenden Reaktion als Temperaturerhöhung realisiert. Mit Kenntnis der Zersetzungs-kinetik

können adiabatische Temperaturverläufe in Abhängigkeit von der Ausgangstemperatur T_0 und der Ausgangskonzentration C_0 berechnet werden. Für diese Simulationsrechnungen wurde auch das Programm TA-kin verwendet.

Die erreichbare Endtemperatur T_{max} hängt über die sich ergebende adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} von der Ausgangskonzentration des Lithiumaromaten ab:

$$T_{max} = T_0 + \Delta T_{ad} \quad (5.1)$$

Die adiabatische Temperaturerhöhung lässt sich nach folgender Formel aus der gemessenen Zersetzungswärme $\Delta_D H$ berechnen, unter der Annahme, dass $\Delta_D H$, c_p und ρ in erster Näherung Temperaturunabhängig sind:

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta_D H \cdot C_0}{c_p \cdot \rho} \quad (5.2)$$

Als maximal mögliche Temperatur in diesem Reaktionssystem gilt der Siedepunkt des Lösungsmittels THF. Ist nach Erreichen des Siedepunkts noch ein thermisches Potential vorhanden, so wird dieses durch eine Lösungsmittelverdampfung abgefangen, was zu einem unerwünschten Druckanstieg im Reaktor führen kann.

In Abb. 5.2 ist grafisch dargestellt, bei welchen Konzentrationen und Starttemperaturen der Siedepunkt des Lösungsmittels erreicht werden kann. Es ist zu erkennen, dass erst ab Konzentrationen von etwa $0,8 \text{ mol l}^{-1}$, von der Prozesstemperatur ausgehend, der Siedepunkt erreicht wird. Im Falle einer fehlerhaften oder ausgefallenen Kühlung werden aber durch einen zusätzlichen Wärmeeintrag höhere Starttemperaturen erreicht. Hier reduzieren sich dann die Startkonzentrationen entsprechend.

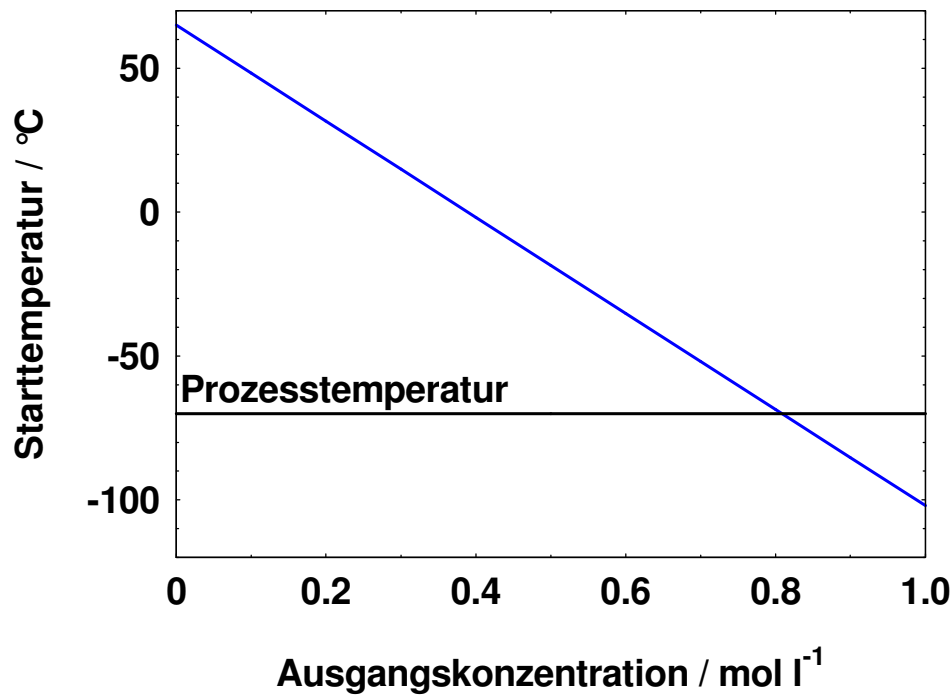


Abb. 5.2: Starttemperaturen, ab denen durch die Zersetzungsreaktion der Siedepunkt des Lösungsmittels erreicht werden kann, in Abhängigkeit von der Konzentration.

Als zweites Kriterium neben der möglichen erreichbaren maximalen Reaktortemperatur muss der zeitliche Verlauf der Wärmefreisetzung betrachtet werden. Abb. 5.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperatur während der sich selbst beschleunigenden Zersetzungsreaktion des Lithiumaromaten aus der Umsetzung von 1,2-Difluorbenzol mit Hexyllithium bei verschiedenen Starttemperaturen für eine Ausgangskonzentration von 0,5 mol l⁻¹.

Der Temperatur-Zeit-Verlauf einer Zersetzungsreaktion lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} \cdot (1 - \alpha) \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.3)$$

Durch Integration der Gleichung 5.3 mit den Grenzen T_0 und T_{max} sowie für die Zeit t 0 und TMR_{ad} kann die adiabatische Induktionszeit TMR_{ad} (time-to-maximum-rate) abgeleitet werden. Die Zeitspannen bis zur maximalen Reaktionsgeschwindigkeit verkürzen sich erwartungsgemäß mit steigender Temperatur. Während bei 2,3-Difluorphenyllithium bei $T_0 = -40$ °C bis zum Durchgehen der Reaktion noch über vier Stunden vergehen, verkürzt sich diese Zeit bei $T_0 = -35$ °C auf 1,4 Stunden und bei $T_0 = -30$ °C auf etwa eine halbe Stunde.

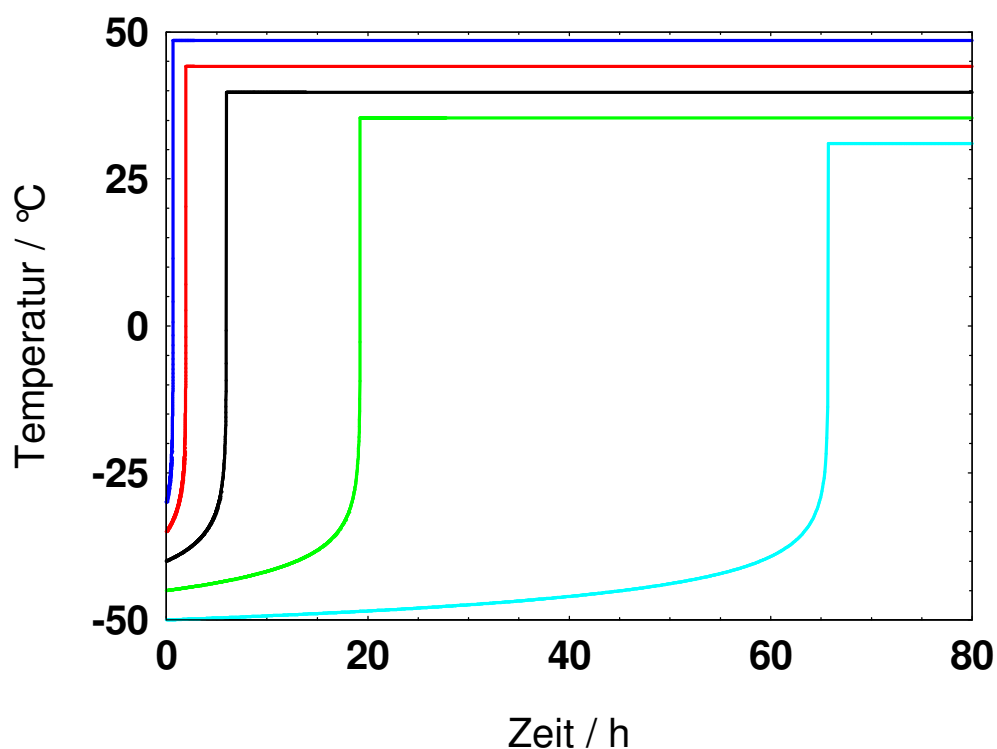


Abb. 5.3: Temperatur-Zeit-Verläufe der sich selbst beschleunigenden Zersetzungsreaktion der Lithiumarylverbindung aus der Umsetzung von 1,2-Difluorbenzol unter adiabatischen Bedingungen ($C_0 = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$). Starttemperaturen: türkis: -50 °C , grün: -45 °C , schwarz: -40 °C , rot: -35 °C , blau: -30 °C .

Des Weiteren wurde die Konzentrationsabhängigkeit der adiabatischen Zersetzungsverläufe betrachtet. Zu diesem Zweck wurden Temperatur-Zeit-Verläufe im Bereich von $0,1$ bis $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ simuliert. Ein Teil hiervon wird in Abb. 5.4 gezeigt.

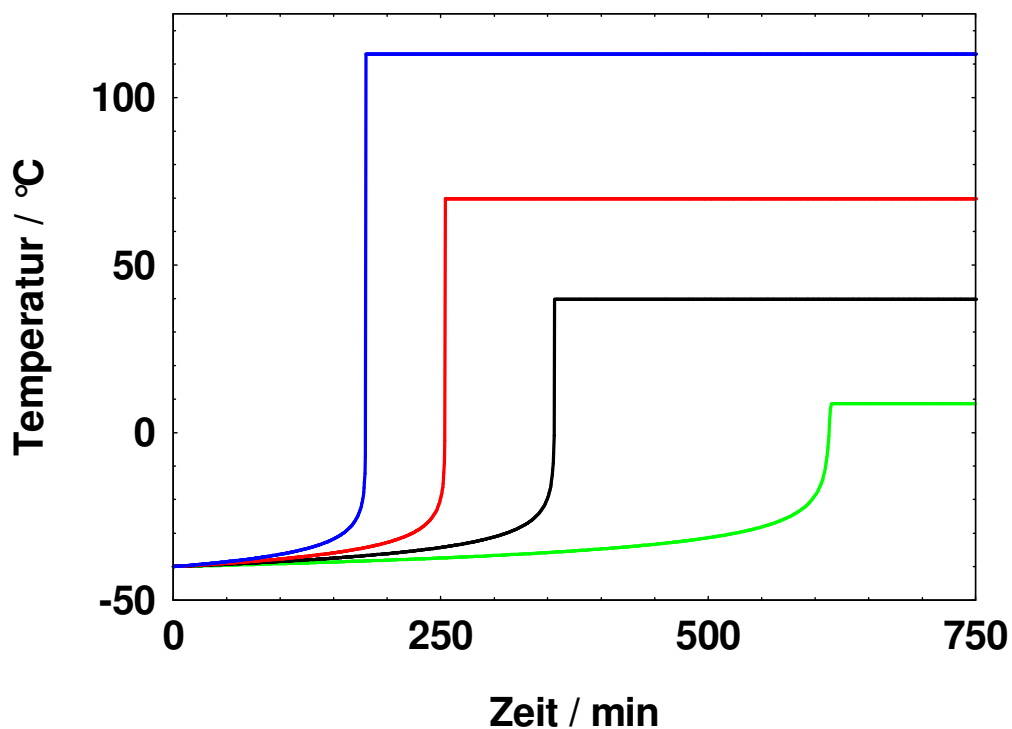


Abb. 5.4: Adiabatische Temperaturverläufe bei einer Starttemperatur von -40 °C in Abhängigkeit von der Konzentration. Blau: 1 mol l^{-1} , rot: $0,7\text{ mol l}^{-1}$, schwarz: $0,5\text{ mol l}^{-1}$, grün: $0,3\text{ mol l}^{-1}$.

Die zu erwartenden adiabatischen Induktionszeiten hängen von der Ausgangstemperatur und der Ausgangskonzentration ab. In Abb. 5.5 ist die adiabatische Induktionszeit der Aryllithiumverbindung aus der Umsetzung von 1,2-Difluorbenzol mit Hexyllithium für verschiedene Ausgangskonzentrationen in Abhängigkeit von der Starttemperatur aufgetragen. Es lässt sich ein einfacher logarithmischer Zusammenhang zwischen Starttemperatur und der adiabatischen Induktionszeit (AZT) finden, aus dem die Grenztemperaturen für verschiedene Zeiträume abgeleitet werden können.

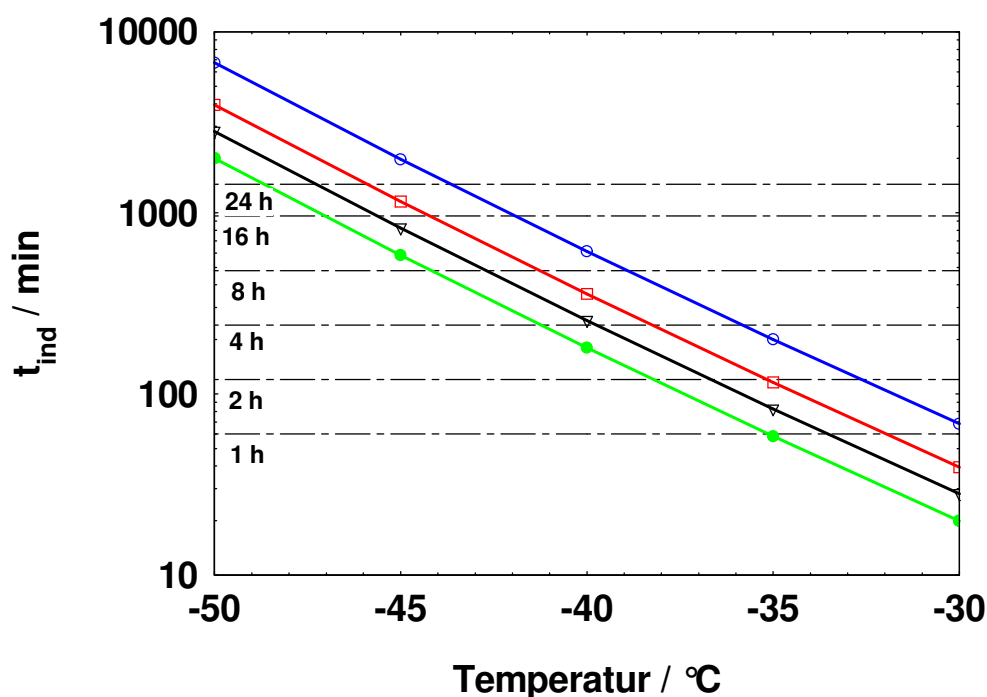


Abb. 5.5: Adiabatische Induktionszeiten der Zersetzungsreaktion in Abhängigkeit von der Ausgangstemperatur und der Aromatenkonzentration. Blau: 1 mol l^{-1} , rot: $0,7 \text{ mol l}^{-1}$, schwarz: $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, grün: $0,3 \text{ mol l}^{-1}$.

Sicherheitstechnisch relevant ist die jeweilige Temperatur, bei der die adiabatische Induktionszeit 24 Stunden beträgt. Die so genannte AZT_{24} ist die Temperatur, bei der sich ein Stoff unter adiabatischen Bedingungen innerhalb von 24 Stunden vollständig zersetzt. In Tabelle 5.2 sind die Grenztemperaturen angegeben, bei denen die adiabatischen Induktionszeiten 24 h, 16 h, 12 h, und 8 h betragen. Es ist zu sehen, dass sich die AZT-Werte bei verschiedenen Konzentrationen nur wenig ändern, besonders oberhalb einer Konzentration von $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Die unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen ergeben allerdings auf Grund des unterschiedlichen thermischen Potentials im adiabatischen Fall unterschiedliche Endtemperaturen (vgl. Abb. 5.4). Eine Konzentrationsbegrenzung erfolgt nach dem Gesichtspunkt, ob der Siedepunkt des Lösungsmittels erreicht werden kann. Als Grenzkonzentration würde sich hier $0,65 \text{ mol l}^{-1}$ ergeben. Unter Berücksichtigung eines Sicherheitsabstandes wird für diesen Reaktionstyp eine Maximalkonzentration von $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ empfohlen.

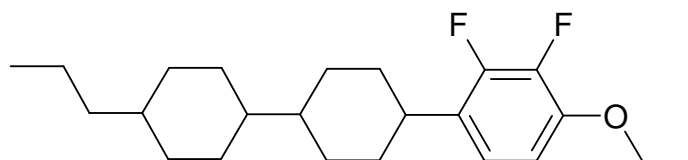
Tabelle 5.2: Adiabatische Zersetzungstemperaturen für Induktionszeiten von 24 h, 16 h, 12 h, und 8 h bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen.

Konzentration / mol l ⁻¹	AZT24 / °C	AZT16 / °C	AZT12 / °C	AZT8 / °C
0,1	-38,5	-36,7	-35,4	-33,6
0,2	-41,7	-39,9	-38,7	-36,8
0,3	-43,6	-41,8	-40,6	-38,8
0,4	-45,0	-43,3	-42,0	-40,3
0,5	-45,9	-44,2	-43,0	-41,3
0,6	-46,7	-45,0	-43,8	-42,1
0,7	-47,3	-45,6	-44,4	-42,7
0,8	-47,8	-46,2	-45,0	-43,3
0,9	-48,3	-46,6	-45,5	-43,8
1,0	-48,7	-47,0	-45,9	-44,2

6 Zusammenfassung und Ausblick

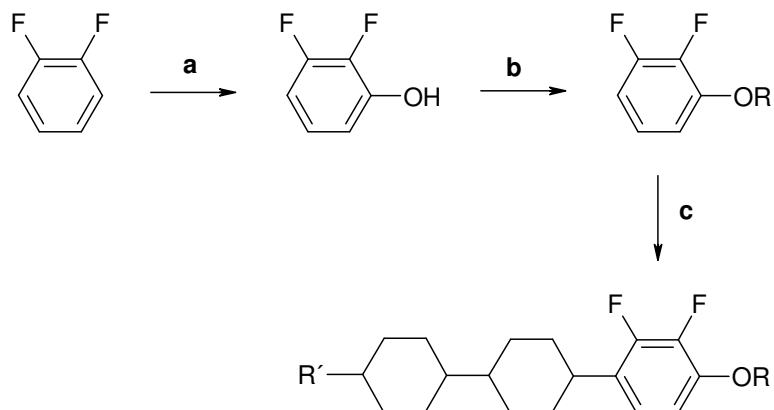
Substanzen mit flüssigkristallinen Eigenschaften sind seit über hundert Jahren bekannt. Erst der Fortschritt in der Technik der Aktiv-Matrix-Flüssigkristalldisplays führte zu ihrer heutigen Bedeutung in der Flachbildschirmtechnologie. Sie sind zu einem nahezu unverzichtbaren Teil unseres täglichen Lebens geworden.

Flüssigkristalle sind stäbchenförmige Moleküle, die aus einem Ringgerüst, einem unpolaren Alkylrest und einer polaren Kopfgruppe aufgebaut sind. Ein typisches Beispiel hierfür ist die folgende Verbindung:

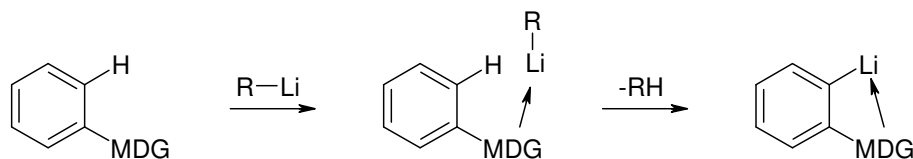


Charakteristisch für diese Stoffklasse ist das Auftreten eines Aggregatzustands in dem die Substanzen wie eine Flüssigkeit fließen, aber eine Fernordnung besitzen und sich an einer Vorzugsachse orientieren. Infolgedessen ergibt sich eine wichtige physikalische Eigenschaft: Flüssigkristalle besitzen eine dielektrische Anisotropie. Dadurch sind die Moleküle durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld schaltbar, d. h. ihre räumliche Orientierung kann geändert werden. Dies macht man sich in der Displaytechnologie zunutze.

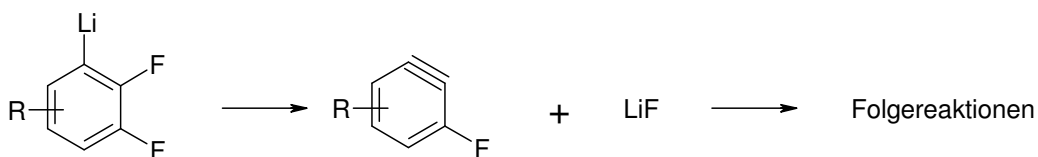
Zur Herstellung dieser Moleküle sind vier- bis zehnstufige Synthesen notwendig, u. a. die direkte Funktionalisierung am Aromaten und die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Als Beispiel ist hier die Synthese eines Flüssigkristalls ausgehend von 1,2-Difluorbenzol gezeigt. Dieses wird durch zwei ortho-Metallierungsschritte (a, c) derivatisiert und durch die Reaktion mit einem Keton (c) wird das Ringgerüst aufgebaut. Die Umsetzung mit Alkylhalogeniden (b) führt die polare Kopfgruppe ein³:



Ein wichtiger Schritt innerhalb dieser Synthesesequenz ist die ortho-Metallierung fluorierter Aromaten. Diese ermöglicht einen regioselektiven Molekülaufbau, da die Lithiierung in ortho-Position zu Fluor, einer metallierungsdirigierenden Gruppe (MDG), stattfindet:



Dieser Reaktionsschritt erfordert aufgrund der eingesetzten Substanzen (z. B. Hexyllithium) und der reaktiven Zwischenstufe tiefe Temperaturen von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die bei der Lithiierung von fluorierten Aromaten entstehenden Intermediate zersetzen sich schon bei Temperaturen ab $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$:



Daher werden bei der Übertragung der Reaktion vom Labor in den Produktionsmaßstab umfangreiche sicherheitstechnische Daten benötigt. Die Messverfahren zur Bestimmung dieser Daten sind u. a. die Differentialthermoanalyse (DTA) und die Kalorimetrie. Diese ermöglichen die Ermittlung des Gefahrenpotentials und die Abschätzung kinetischer Daten mit geringem Aufwand.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Entwicklung, Adaption und Optimierung von kalorimetrischen Messmethoden für metallorganische Reaktionen durchgeführt werden.

Durch Anwendung von Tieftemperaturkalorimetrie und FTIR-Spektroskopie sollte die Aufklärung des Reaktionsverlaufs der Bildung und Zersetzung der Phenyllithium-intermediate, die wichtige Zwischenstufen der Flüssigkristallsynthese sind, sowie die Betrachtung und Diskussion der Einflüsse verschiedener Substitutionstypen ermöglicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass diese Messmethode auch für metallorganische Reaktionen, die bei sehr niedrigen Temperaturen ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) ablaufen, anwendbar ist. Daraus lassen sich zuverlässig thermodynamische Daten, wie die Reaktionsenthalpie und die adiabatische Temperaturerhöhung bestimmen. Diese Größen sind notwendig um eine sicherheitstechnische Beurteilung einer chemischen Reaktion zu erstellen.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass auch die sicherheitstechnische Bewertung der Zersetzungsreaktion mit dieser Messmethode möglich ist. Die Zersetzung wurde untersucht, indem das Reaktionsgemisch mit einer Temperaturrampe auf Raumtemperatur aufgeheizt wurde und somit die Zersetzungsreaktion ausgelöst wurde. Es konnte bestätigt werden, dass auch in der Temperaturrampe die thermodynamischen Größen ermittelt werden können.

Es wurden die Deprotonierung fluorierter aromatischer Verbindungen mit Hexyllithium und Diisopropylamid sowie die Lithium-Brom-Austauschreaktion mit Butyllithium untersucht:

- a) Die ortho-Lithiierung mit Hexyllithium wurde für die Verbindungen 1,2-Difluorbenzol, 2,3-Difluorethoxybenzol und 4'-Ethyl-2,3-difluorbiphenyl durchgeführt. Dabei zeigen sich nur geringe Unterschiede in der gemessenen Reaktionsenthalpie für die verschiedenen Substituenten. Diese können mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Reste am Aromaten auf die elektrophile Substitutionsreaktion erklärt werden. Eine zusätzliche Triebkraft der Reaktion ist die Stabilisierung des Lithiumaromaten durch die Substituenten.
- b) Die Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid, die mit 1-Brom-3,4-difluorbenzol und 1-Brom-3,5-difluorbenzol untersucht wurde, weist eine deutlich geringere Reaktionsenthalpie auf als die mit Hexyllithium untersuchten Reaktionen. Die Ursache hierfür liegt in der Komplexierung der Lithiumaromaten durch das während der Reaktion entstehende Amin.³⁶
- c) Auffällig bei den Lithium-Brom-Austauschreaktionen ist die geringere molare Reaktionsenthalpie bei der Umsetzung von 1-Brom-4-trifluormethoxybenzol. Außerdem wurden die Reaktionen mit 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol, 1-Brom-3-fluorbenzol und 1-Brom-3-fluor-4-trifluormethoxybenzol untersucht. Elektronega-

tive Fluoratome, die direkt an den Aromaten gebunden sind, haben einen stärkeren Einfluss auf die freiwerdende Reaktionswärme als der Trifluormethoxyrest.

Die thermokinetische Auswertung der kalorimetrischen Messungen ist mit einfachen formalkinetischen Modellen möglich. Voraussetzung hierfür ist die gute Charakterisierung des kalorimetrischen Systems. Die Anpassung der Temperaturverläufe der Metallierungsreaktionen war mit einem kinetischen Modell zweiter Ordnung möglich. Die Zersetzungsreaktionen sind mit einem kinetischen Modell erster Ordnung auswertbar.

Die ermittelten Temperaturen, bei der die Zersetzungsreaktionen beginnen, ist für die verschiedenen substituierten Aromaten sehr unterschiedlich. Im Bezug dazu stehen die errechneten Aktivierungsenergie, Arrheniusfaktoren und Geschwindigkeitskonstanten: Substituenten, die durch induktive Effekte die negative Ladung des intermediär auftretenden „Arylanions“ zu stabilisieren vermögen, vermindern die Tendenz zur Halogenabspaltung. Die Position der zweiten Fluorsubstitution hat einen merklichen Einfluss auf die Stabilität des Lithiumaromaten und die Trifluormethoxygruppe hat größere destabilisierende Eigenschaften auf die Phenyllithium-Verbindung als die Fluorsubstitution.

Die Bestimmung der Reaktionskinetik mittels FTIR-Reaktionsverfolgung ist für die untersuchten Reaktionen nur eingeschränkt möglich, da mit dem verwendeten IR-Spektrometer nur alle 30 Sekunden ein Spektrum aufgenommen werden kann. Mit Ausnahme der Deprotonierung von 2,3-Difluorethoxybenzol verlaufen alle untersuchten Metallierungsreaktionen zu schnell, um aus den erhaltenen Konzentrations-Zeit-Verläufen kinetische Parameter zu bestimmen.

Mit den aus der thermokinetischen Auswertung erhaltenen Daten ist es möglich, eine genauere sicherheitstechnische Bewertung der Metallierungsreaktionen durchzuführen. Es wurden adiabatische Induktionszeiten, die den Zeitraum bis zur maximalen Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung angeben, für verschiedene Temperaturen bestimmt. Daraus kann die AZT_{24} , eine wichtige sicherheitstechnische Kenngröße, berechnet werden. Die AZT_{24} ist die Temperatur bei der die adiabatische Induktionszeit des Zersetzungs Vorgangs 24 Stunden beträgt. Diese wird zur Festlegung von Sicherheitsgrenzen (Aromatenkonzentration, Reaktionstemperatur) für den Produktionsmaßstab verwendet. Des Weiteren können mit Hilfe der kinetischen Daten die Maximaltemperaturen berechnet werden, die bei Abweichungen vom Normalbetrieb im Reaktor erreicht werden können.

Ingesamt eröffnet die Tieftemperaturkalorimetrie im Falle der untersuchten Metallierungsreaktionen eine einfache Methode zur Bestimmung von Reaktions- und Zersetzungs-kinetiken. Die Kenntnis der kinetischen Daten ermöglicht die rechnerische Bestimmung von sicherheitstechnischen Kenngrößen und vereinfacht die Auslegung neuer Reaktoren. Damit reduziert sich der Messaufwand zur Festlegung von Sicherheitsgrenzen für diesen Reaktionstyp beträchtlich.

7 Anhang

7.1 Fehlerbetrachtung

Der Fehler der Temperaturmessung ist gering. Die verwendeten Pt-100-Thermoelemente haben einen Messfehler von 0,1 %. Die verwendeten Messgeräte zur Bestimmung der Kalibrierleistung haben zusammen einen Fehler von 0,2 %. Aus der Genauigkeit der verwendeten Waagen ergibt sich Fehler von 0,3 % und die Temperaturstabilität des Kryostaten führt zu einem Fehler von 0,1 %. Die Schwankungen der Basislinie der aufgenommenen Temperaturkurven zeigen sich bei der grafischen Integration in einem Fehler von etwa 0,4 %.

Der relative Gesamtfehler wurde nach der Methode der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung berechnet. Für Gleichungen die lediglich Produkte und Quotienten enthalten gilt²¹:

$$\frac{\Delta x}{x} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2} \dots \quad (7.1)$$

Aus den Gleichungen 3.1 bis 3.5 ergibt sich für die Bestimmung der thermodynamischen Größen ein Gesamtfehler von 3,6 %, was ein sehr guter Wert für kalorimetrische Messungen ist.

Für die kinetische Auswertung gibt das Programm TA-kin einen Fehler von etwa einem Prozent an.

7.2 Verwendete Chemikalien mit Stoffdaten

Substanz	Lieferant und Reinheit	Siede- punkt °C	spez. Wärme- kapazität J g ⁻¹ K ⁻¹	spez. Dichte (20°C) g/cm ³	Molmasse g/mol
Acetanhydrid	VWR (p.a.)	138 - 140,5	1,75 (50°C)	1,08	101,09
1-Brom-3-fluorbenzol	Merck				175,00
1-Brom-3,4- difluorbenzol	VWR (zur Synthese)	150 - 151		1,71	192,99
1-Brom-3,4- difluorbenzol	Merck				192,99
1-Brom-3,4,5- trifluorbenzol	VWR (zur Synthese)	140		1,77	210,98
1-Brom-4- trifluormethoxybenzol	VWR (zur Synthese)	91 - 92		1,62	241,01
2-Butanol	J. T. Baker (min. 99 %)	99 - 102	2,47	0,81	74,12
Butyllithium	VWR (15 % in Hexan)	69 (Hexan)	2,27 (Hexan)	0,68	64,06
1,2-Difluorbenzol	ABCR (min 98 %)	92 - 94	1,40	1,17	114,09
2,3- Difluorethoxybenzol	Merck				158,15
1,2-Difluor-3-(4'- propyl-bicyclohexyl)- benzol	Merck				320,47
4'-Ethyl-2,3- diflorbiphenyl	Merck				218,25
n-Hexyllitium	Lancaster (33 % in Hexan)	69 (Hexan)	2,27 (Hexan)	0,69	92,11
Lithiumdiisopropylamid	VWR (2 M)		1,8	0,8	101,19

Substanz	Lieferant und Reinheit	Siede- punkt °C	spez. Wärme- kapazität J g ⁻¹ K ⁻¹	spez. Dichte (20°C) g/cm ³	Molmasse g/mol
Methanol	VWR (SeccoSolv)	64,5	2,45	0,79	32,04
Phenylisocyanat	ABCR (98 %)	165	1,55	1,1	119,12
Schwefelsäure	VWR (95 %)	295	1,54	1,84	98,08
Tetrahydrofuran	VWR (SeccoSolv)	66	1,72 1,45 (-70°C)	0,89	72,11
Toluol	VWR (p.a.)	111	1,72	0,87	92,14

Temperaturabhängige Wärmekapazitäten:

Temperatur / K	Wärmekapazität / J g ⁻¹		
	THF ³⁷	n-Hexan ³⁸	1,2-Difluorbenzol ³⁹
200	1,471	1,979	
210	1,495	2,008	
220	1,519	2,037	
230	1,543	2,066	1,243
240	1,567	2,095	1,264
250	1,591	2,124	1,285
260	1,615	2,153	1,306
270	1,639	2,182	1,327
280	1,663	2,211	1,348
290	1,687	2,240	1,369
300	1,711	2,269	1,390

7.3 Geräteliste

7.3.1 Isoperiboles Kalorimeter

Doppelmantelgefäß (250 ml) mit Glasdeckel, Peco
Magnetrührkern, VWR
Magnetrührplatte, Heidolph MR 3002
Pt-100-Thermoelemente in Teflonausführung, Cowie
Messumformer, System Technik AG
Kalibrierheizer, Eigenbau
Stromquelle, Elektro – Automatik
Computer zur Datenverarbeitung
Kryostat, Julabo FB 86
Kryostat, Huber unistat 385w HT
Multimeter, Hit 12 S
Multimeter, Tektronix DMM 912

7.3.2 Kalorimeter Calo 2310

Dreifachmantel-Glasreaktor (konisch) mit Bodenablassventil
Korbrührer aus Glas
Druck-, Vakuum- und Auslassventil
Pt-100-Thermoelemente
Kalibrierheizung
Schlauchpumpe, Masterflex L/S Model 77390-00
Magnetdosierpumpe, Prominent gamma/L
Waagen, Satorius Master^{Pro} Serie LP 6200
Thermostat, Huber unistat 390w HT und 360w HT
pH-Elektrode
Drucksensoren (Reaktor und Umgebung)
Steuereinheit, PC-Combilab Module, Systag
Computer zur Datenverarbeitung

7.3.3 FTIR-Sonde ReactIR

Hersteller: ASI Applied Systems (Mettler Toledo)
ATR-Kristall: Diamand (DiComp) mit Gold-Dichtung
Detektor: MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Tellur)
Wellenlängenbereich: 600 – 1950 und 2200 – 400 cm⁻¹
Temperaturbereich: -80 bis 250 °C

8 Symbole und Abkürzungen

A / m^2	Wärmeaustauschfläche
AZT_{24} / K	Temperatur, bei der die adiabatische Induktionszeit 24 Stunden beträgt
$a / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Temperaturleitzahl
$C / \text{mol l}^{-1}$	Konzentration
$c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
$\bar{c}_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	mittlere spezifische Wärmekapazität
d / m	Rohrdurchmesser
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie
$F / \text{l s}^{-1}$	Fliessgeschwindigkeit
$\Delta_R H / \text{kJ mol}^{-1}$	molare Reaktionsenthalpie
$\Delta_R h / \text{kJ kg}^{-1}$	massenbezogene Reaktionsenthalpie
I / A	Stromstärke
$K / \text{K s}$	Kalibrierfaktor
$k / \text{l}^{n-1} \text{mol}^{1-n} \text{s}^{1-n}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_\infty / \text{l}^{n-1} \text{mol}^{1-n} \text{s}^{1-n}$	Häufigkeitsfaktor einer Reaktion n-ter Ordnung
$k_0 / \text{l}^{n-1} \text{mol}^{1-n} \text{s}^{1-n}$	Frequenzfaktor
$k_w / \text{W K}^{-1} \text{m}^{-2}$	Wärmedurchgangskoeffizient
M / m^3	Gasentwicklung
m / kg	Masse
$\dot{m} / \text{kg s}^{-1}$	Massenstrom
n / mol	Stoffmenge
$\dot{n}_{i,0} / \text{mol s}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente i am Eingang
P_{el} / W	Leistung der Kalibrierheizung
$P_{Rühr} / \text{W}$	eingetragene Rührleistung
p / bar	Druck
Q_{dos} / J	Energieeintrag durch Dosierung
Q_{Kal} / J	Energieeintrag der Kalibrierheizung
Q_R / J	durch eine chemische Reaktion freigesetzte Wärme
\dot{q} / W	Wärmestrom, Wärmeproduktionsrate
$\dot{q}_{accu} / \text{W}$	pro Zeiteinheit akkumulierte Wärmemenge

\dot{q}_c / W	Wärmeproduktion der Kalibrierheizung
\dot{q}_{dos} / W	Wärmefluss durch Dosierung
\dot{q}_f / W	Wärmefluss
\dot{q}_R / W	Wärmeproduktionsrate der Reaktion
\dot{q}_{sec} / W	sekundäre Wärmeeffekte
$R / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante
Re	Reynolds-Zahl
$r / \text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
T / K	Temperatur
T_B / K	Siedepunkt des Reaktionsgemisches
T_{dos} / K	Dosiertemperatur
$T_{exo} /$	Grenztemperatur für die thermische Stabilität der beteiligten Stoffe und der Reaktionsgemische unter Verfahrensbedingungen
T_M / K	Manteltemperatur
T_{MTR} / K	Maximal erreichbare Temperatur der Synthesereaktion
$T_{Prozess} / \text{K}$	Betriebstemperatur des Normalbetriebs
T_R / K	Reaktorinnentemperatur
T_S / K	Sensortemperatur
T_U / K	Umgebungstemperatur
T_w / K	Temperatur der Wandinnenseite
$\text{TMR}_{ad} / \text{s}$	adiabatische Induktionszeit
$\Delta T_{ad} / \text{K}$	adiabatische Temperaturerhöhung
t / s	Zeit
U / V	Spannung
$u / \text{m s}^{-1}$	Strömungsgeschwindigkeit
V_R / m^3	Reaktionsvolumen
X	Umsatz
α	dimensionsloser Umsatz
$\lambda / \text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
ν	stöchiometrischer Koeffizient
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	Dichte

ξ	Reaktionslaufzahl
τ_R / s	Reaktorzeitkonstante
τ_S / s	Sensorzeitkonstante
$\nu / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität

9 Literaturverzeichnis

- ¹ L. Mathelitsch, R. Repnik, Z. Bradac, M. Vilfan, S. Kralj, *Physik in unserer Zeit* **2003**, 34, 134.
- ² Merck KGaA, *TopTopics:Flüssigkristalle - Merck macht Kommunikation sichtbar*, Darmstadt **2006**.
- ³ P. Kirsch, M. Bremer, *Angw. Chem.* **2000**, 112, 4384.
- ⁴ Merck KGaA, *Chemie mit Zukunft – Einblicke in die Forschung bei Merck*, Darmstadt **2006**.
- ⁵ TRAS 410, *Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen*, Technischer Ausschuss für Anlagensicherheit (TAA) **2000**.
- ⁶ R. Gygas, *IUPAC: Safety in Chemical Production*, Blackwell Scientific Publications 1991.
- ⁷ F. Stoessel, *Chem. Eng. Progr.* **1993**, 89, 68.
- ⁸ P. Hugo, *Chem. Ing. Tech.* **1993**, 65, 1497.
- ⁹ E. Santacesaria, *Catalysis Today* **1997**, 34, 393.
- ¹⁰ H.L. Anderson, A. Kemmler, R. Strey, *J. Therm. Anal.* **1996**, 47, 543.
- ¹¹ N.J. Eisenreich, *J. Therm. Anal.* **1980**, 19, 289.
- ¹² P. Hugo, *Aequidistant, T2Kinetik, Kincontrol*, Institut für Technische Chemie TU Berlin **1999**.
- ¹³ *Netzsch Thermokinetics*, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb **2005**.
- ¹⁴ *AKTS Thermokinetics*, AKTS AG, Siders **2000-2005**.
- ¹⁵ *ReactOp*, Cheminform – St. Petersburg Ltd. **1997-2003**.
- ¹⁶ A. Kemmler, R. Strey, H.L. Anderson, *TA-kin*, Universität Greifswald **1996/97**.
- ¹⁷ J. Steinbach, *Chemische Sicherheitstechnik*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1995**.
- ¹⁸ J. Leonhardt, *Thermokinetische Meßverfahren im Vergleich*, Dissertation TU Berlin **1997**.
- ¹⁹ W. Hemminger, G. Höhne, *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie, Weinheim **1979**.
- ²⁰ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1991**.
- ²¹ D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin **1996**.
- ²² N. Krause, *Metallorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1996**.

-
- ²³ R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1996**.
- ²⁴ V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879.
- ²⁵ SYSTAG System Technik AG, Rüslikon (Schweiz) **2001**.
- ²⁶ *SysGraph*, Version 1.3.5, SYSTAG System Technik AG, Rüslikon (Schweiz) **1999-2005**.
- ²⁷ ReactIR 3.0, Mettler Toledo AutoChem **2002**.
- ²⁸ Lehrwerke Chemie, Lehrbuch 6, Chemische Kinetik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- ²⁹ P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1990**.
- ³⁰ D. Yih-Shing, M. Chang-Chia, K. Chen-Shan, Y. Shuh Woei, *Thermochim. Acta* **1996**, 285, 67.
- ³¹ L. Friedel, G. Wehmaier, *J. Loss Prev. Process Ind.* **1991**, 4, 110.
- ³² S. Winkler, *Kalorimetrische Methoden in der Sicherheitstechnischen Praxis*, Diplomarbeit TU Darmstadt **2003**.
- ³³ N. Koga, *Thermochim. Acta* **1994**, 244, 1.
- ³⁴ J. Pysiak, B. Sabalski, *J. Thermal Anal.* **1979**, 17, 287.
- ³⁵ T. Kottke, K. Sung, R.J. Lagow, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1612.
- ³⁶ H.J. Reich, P.D. Green, M.A. Medina, W.S. Goldenberg, B.Ö. Gudmundsson, R.R. Dykstra, N.H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7201.
- ³⁷ B.V. Lebedev, I.B. Rabinovich, V.I. Milov, V.Y. Lityagov, *J. Chem. Thermodynamics* **1978**, 10, 321.
- ³⁸ D.R. Douslin, H.M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1704.
- ³⁹ D.W. Scott, J.F. Messerly, S.S. Todd, I.A. Hossenlopp, A. Osborn, J.P. McCullough, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 532.

Darmstadt, den 07. Dezember 2006

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Dipl.-Ing. Susanne Winkler)

Darmstadt, den 07. Dezember 2006

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Dipl.-Ing. Susanne Winkler)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Geburtsdatum:	14.03.1976
Geburtsort:	Langen/Hessen
Familienstand:	verheiratet
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Bildungsgang:

Schulausbildung:

08/1986 bis 12/1988	Gymnasium Altona, Hamburg.
01/1989 bis 05/1996	Lessing-Gymnasium, Norderstedt, Abschluss: Abitur.

Studium:

10/1996 bis 03/2003	Technische Universität Darmstadt, Fachrichtung Chemie-Diplom.
08/2002 bis 03/2003	Anfertigung Diplomarbeit „Kalorimetrische Methoden in der sicherheitstechnischen Praxis“ in der Firma Siemens Axiva GmbH & Co. KG, Frankfurt am Main, wissenschaftliche Betreuung durch Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, TU Darmstadt.
03/2003	Diplomabschluss als Dipl.-Ing. (TU).
seit 04/2003	Promotion im Bereich Sicherheitstechnik der Fa. Merck KGaA, Darmstadt. Hochschulbetreuer: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische Chemie, TU Darmstadt.

Darmstadt, den 07. Dezember 2006

(Dipl.-Ing. Susanne Winkler)